

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO
CATALÍTICO DE ZEOLITAS EN LA HIDROGENACIÓN DE ÁCIDO
LEVULÍNICO**

**Por:
I.Q. Edwin Oswaldo Polo Trochez**

**Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN
CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables**

Agosto, 2021

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE ZEOLITAS EN LA HIDROGENACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO

Aprobación de la Tesis:



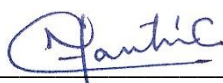
Dr. David A. De Haro Del Río
Presidente



Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Secretario



Dra. Diana Bustos Martínez
Vocal



Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

Monterrey, Nuevo León, Agosto del 2021

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE ZEOLITAS EN LA HIDROGENACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO

Revisión de la Tesis:



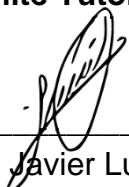
Dr. David A. De Haro Del Río
Director de Tesis



Dr. Gerardo A. Flores Escamilla
Co-Director



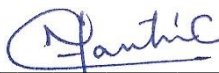
Dra. Diana Bustos Martínez
Comité Tutorial



Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Comité Tutorial



Dr. Hugo Lara García
Comité Tutorial



Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

Monterrey, Nuevo León, Agosto del 2021

AGRADECIMIENTOS

A Dios y la Niña María de Caloto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el valioso apoyo para la realización de mis estudios bajo el número de becario 1008164 y el proyecto 02-106941-PST-19/271.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a su Facultad de Ciencias Químicas, por la oportunidad que me dieron de hacer parte de su equipo como uno de sus estudiantes.

A mis asesores, Dr. David A. De Haro Del Río y Dr. Gerardo Flores Escamilla, por su apoyo, enseñanzas y dirección a lo largo de estos dos años de trabajo en equipo.

A la Dra. Diana Bustos, al Dr. Carlos Lucio, al Dr. Hugo Lara, quienes, actuando en calidad de mi comité tutorial, nutrieron el desarrollo del proyecto con sus valiosos aportes y recomendaciones.

A mis compañeros de generación, Evelyn, Ayrton, Denisse, Manuel, Claudia, Misael, Christopher, Saúl y Kenia. Los llevaré en mi mente y corazón junto con todas las anécdotas compartidas.

A mis amigos Diego, Johanna, Naty, Jose, Aldo, Sindy, Neri, Camilo, Jawer y todos aquellos que no alcanzo a mencionar aquí, pero que también formaron parte de mis días e hicieron más llevadera mi permanencia en este hermoso país.

Al personal administrativo y equipo en general de la Facultad de Ciencias Químicas, Kary, Ricardo, Cecilia, Rocío, Blanca, Marlene, Charly, a todos y todas por su ayuda y orientaciones impartidas hacia mí, siempre con calor humano y con el mayor de los gustos.

A mis motores impulsores y motivadores en esta gran experiencia de vida como lo han sido mis padres Oswaldo y Graciela, mis hermanas Ximena, Claudia, Norbery, Diana y Mónica y toda mi hermosa Familia, muchas gracias por motivarme y darme siempre esa energía que me hace afirmar más y más mi fe en Dios y que me inspira a continuar dando lo mejor de mí.

A todas las personas que formaron parte de esta importante etapa de mi vida desarrollada en estas Bellas Tierras Mexicanas, ¡muchas, muchas gracias!

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	IV
TABLA DE CONTENIDO.....	V
LISTA DE TABLAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
NOMENCLATURA	X
RESUMEN	XI
CAPÍTULO I	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	4
2.1 ANTECEDENTES	4
2.1.1 La GVL, su importancia y obtención	4
2.1.2 ¿Qué son las zeolitas?	4
2.1.3 Métodos de síntesis de zeolitas	7
2.1.4 Métodos de deposición de metales sobre soportes	8
2.1.5 Zeolita faujasita (FAU)	10
2.1.6 Zeolita mordenita (MOR)	11
2.1.7 Algunos estudios previos de obtención de GVL a partir de AL	12
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	15
2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	15
2.2.2 ESPECTROCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	16
2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	17
2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)	19
2.2.6 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	19
2.2.7 REDUCCIÓN PROGRAMADA POR TEMPERATURA (TPR)	21
2.2.8 CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC)	23
CAPÍTULO III	25
3.1 HIPÓTESIS	25
3.2 OBJETIVOS	25
3.2.1 Objetivo general.....	25

3.2.2 Objetivos Específicos.....	25
CAPÍTULO IV	26
4.1 METODOLOGÍA	26
4.1.1 Síntesis de la zeolita FAU	26
4.1.2 Síntesis de la zeolita MOR.....	27
4.1.3 Impregnación de los metales por el método poliol	28
4.1.4 Calcinación y reducción de los catalizadores	29
4.1.5 Caracterización de los catalizadores de metales soportados y sus soportes	30
4.1.5.4 Microscopia electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersiva (SEM – EDS)	31
4.1.6 Reacciones de hidrogenación de AL	32
4.1.7 Caracterización de los productos de la reacción de hidrogenación de AL	32
4.1.8 Manejo de residuos generados	33
CAPÍTULO V	35
5.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
5.1.1 Síntesis de las zeolitas FAU y MOR	35
5.1.2 Caracterización de las zeolitas FAU y MOR	35
5.1.2.5 Análisis TPR	51
5.1.3 Pruebas de hidrogenación catalítica de AL.....	53
CAPÍTULO VI	59
6.1 CONCLUSIONES	59
6.2 RECOMENDACIONES	61
6.3 REFERENCIAS.....	62
ANEXOS	69
ANEXO A: Cromatogramas de los productos de las reacciones químicas para un tiempo de 4h y curvas de calibración para el AL y GVL.....	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Colectores empleados y disposición final para los residuos generados en el desarrollo del proyecto.	34
Tabla 2. Resumen de los resultados obtenidos del análisis de fisisorción de N ₂ . .	43
Tabla 3. Materiales y condiciones de reacción utilizados para las pruebas catalíticas.	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de hidrogenación de AL, empleando ácido fórmico, zeolitas y algunos metales de transición como el Cu y/o Ru.....	4
Figura 2. Ejemplos de algunas zeolitas, sus estructuras y dimensiones de microporos.....	5
Figura 3. Tipos de acidez en zeolitas: a) Acidez de Bronsted. b) Acidez de Lewis.	6
Figura 4. Esquema de las etapas principales en el método de síntesis de zeolitas por vía hidrotérmica. a) Obtención del gel precursor; b) Calentamiento-maduración; c) Obtención de cristales.	7
Figura 5. Esquema de las etapas principales en el método de síntesis de zeolitas por vía hidrotérmica asistida con microondas. a) Obtención del gel precursor; b) Calentamiento-maduración; c) Obtención de cristales.	8
Figura 6. Análisis TEM para nanopartículas de Ag en distintos tiempos. A) 30 min; B) 60 min.	10
Figura 7. Estructura de la zeolita FAU.....	11
Figura 8. Estructura de la zeolita MOR.	12
Figura 9. Aplicación de la Ley de Bragg en la técnica XRD.	16
Figura 10. Esquema general de un interferómetro de Michelson.	17
Figura 11. a) Componentes en general de un analizador SEM. b) Componentes en detalle de un analizador SEM.....	18
Figura 12. Esquema general de un espectrómetro de energía dispersiva (EDS)..	19
Figura 13. Clasificación de la IUPAC para las isothermas de adsorción-desorción.	20
Figura 14. Esquema general de las etapas de un análisis por TPR y su gráfico generado.	23
Figura 15. Esquema general de las partes de un equipo de cromatografía de gases.....	24
Figura 16. Esquema general de las etapas del método de síntesis de la zeolita FAU.	27
Figura 17. Esquema general de las etapas del método de síntesis de la zeolita MOR.....	28
Figura 18. Etapas del método poliol.	29
Figura 19. Reactor por lotes empleado para la hidrogenación de AL.....	32
Figura 20. Colectores de residuos de laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas.	34
Figura 21. Difractogramas para los materiales FAU, 3%Cu-FAU y 3%Ru-FAU....	36
Figura 22. Difractogramas para los materiales MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR.	38
Figura 23. Espectro FT-IR para los materiales FAU, 3%Cu-FAU y 3%Ru-FAU....	41
Figura 24. Espectro FT-IR para los materiales MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR.	42
Figura 25. Isothermas de adsorción-desorción para las muestras: a) FAU; b) 3%Cu-FAU; c) 3%Ru-FAU.	44
Figura 26. Isothermas de adsorción-desorción para los materiales: a) MOR; b) 3%Cu-MOR; c) 3%Ru-MOR.....	45

Figura 27. Micrografías SEM para los materiales basados en FAU. a-b) FAU; c-d) 3%Cu-FAU; e-f) 3%Ru-FAU.....	47
Figura 28. Distribución de tamaños de partícula para el soporte FAU.	48
Figura 29. Micrografías SEM para los materiales basados en MOR. a-b)MOR; c-d)3%Cu-MOR; e-f)3%Ru-MOR.	49
Figura 30. Distribución de tamaños de partícula para el soporte MOR.	50
Figura 31. Resultados de composición análisis SEM-EDS. a) 3%Ru-FAU; b) 3%Cu-FAU.	50
Figura 32. Resultados de composición análisis SEM-EDS. a) 3%Ru-MOR; b) 3%Cu-MOR.	51
Figura 33. Análisis TPR para los catalizadores de metal soportado. a) 3%Cu-FAU; b) 3%Cu-MOR.....	52
Figura 34. Análisis TPR para los catalizadores de metal soportado. a) 3%Ru-FAU; b) 3%Ru-MOR.....	53
Figura 35. Conversiones encontradas para los materiales trabajados.....	55
Figura 36. Selectividades encontradas para los materiales trabajados.....	56
Figura 37. Rendimientos encontrados para los materiales trabajados.....	57
Figura 38. Cromatogramas para los productos de las reacciones de hidrogenación de AL hacia GVL, con los catalizadores empleados en reactor por lotes, a 200 °C, para un tiempo de 4h. A)FAU; B) MOR; C) 3%Cu-FAU; D) 3%Cu-MOR; E) 3%RuFAU; F) 3Ru-MOR.....	69
Figura 39. Curvas de calibración empleadas para los cálculos cromatográficos: A) Curva para el AL; B) Curva para la GVL.	70

NOMENCLATURA

2,5-DMF	2,5-dimetil furfural
5-HMF	5-hidroximetil furfural
AL	Ácido levulínico
BET	Brunauer, Emmet y Teller
BP	British Petroleum
DALA	Ácido amino levulínico
DPA	Ácido difenólico
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
EG	Etilenglicol
FAU	Faujasita
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
FUR	Furfural
GC	Cromatografía de gases
GVL	Gamma Valerolactona
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
IZA	Asociación internacional de zeolitas
LAC	Ácido láctico
MOR	Mordenita
NLDFT	Teoría funcional de densidad no local
PVP	Polivinilpirrolidona
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica
TPR	Reducción programada por temperatura
u.a.	Unidades adimensionales
WEC	Comité mundial de energía
XRD	Difracción de rayos X

RESUMEN

Edwin Oswaldo Polo Trochez

Fecha de graduación: Agosto, 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Título del estudio: Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de zeolitas en la hidrogenación de ácido levulínico.

Número de páginas: 81

Candidato para el grado de Maestría
en Ciencias con Orientación en
Procesos Sustentables

Área de estudio: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Propósito y método del estudio:

El propósito de este estudio es evaluar el desempeño catalítico de las zeolitas faujasita (FAU), mordenita (MOR), y de sus catalizadores de metales soportados con Cu y Ru, usando ácido fórmico como donador de protones, en la reacción de hidrogenación del ácido levulínico (AL) hacia el producto principal gamma-valerolactona (GVL), para de este modo y con base en los resultados obtenidos de distintas caracterizaciones y pruebas de reacción química, proponerlos como catalizadores con actividad catalítica en la reacción mencionada.

La síntesis de los soportes aplicó el método hidrotérmico tradicional (caso de la FAU) y este mismo con incorporación del calentamiento por microondas (caso de la MOR). Mientras que la incorporación de las especies metálicas de Cu y Ru fue llevada a cabo siguiendo la metodología de impregnación por poliol. Por último, una vez obtenidos estos materiales, se procedió a ponerlos a prueba en la reacción de hidrogenación, empleando un reactor por lotes, operado en condiciones establecidas previamente.

Contribuciones y conclusiones:

De los resultados obtenidos se encontró que todos los materiales sintetizados mostraron actividad en la reacción de hidrogenación de AL hacia GVL. Con esto se obtuvo que, para un tiempo de 4 h de reacción, los materiales presentaron una mayor homogeneidad en los resultados de conversión, selectividad y rendimiento; siendo el catalizador 3%Cu-MOR el de mayor conversión de reacción (90%), mientras que el catalizador 3%Cu-FAU fue quién mostró los mejores desempeños en selectividad (26%) y rendimiento (22%). De este modo, los resultados permitieron correlacionar los comportamientos de actividad catalítica observados para estos materiales, con la influencia de interacción entre los soportes y los metales soportados, además de las otras caracterizaciones morfológicas y fisicoquímicas desarrolladas a lo largo del proyecto.

Firma del asesor: Dr. David A. De Haro Del Río



CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

La transición del actual modelo de consumo basado en los combustibles fósiles como resultado de su agotamiento [1], ya que comprende el 80% de la demanda actual de energía a escala mundial, hacia un nuevo sistema que integre fuentes de energía sostenible, ofrece la oportunidad de mejorar la eficiencia energética desde la fuente hasta el uso, logrando así, minimizar los impactos ambientales, las intensidades carbónicas y energéticas y corregir los fallos del mercado de energías [2,3].

Recientemente, el Comité Mundial de Energía (WEC) y el informe BP Energy Outlook, plantearon distintos escenarios de crecimiento en la demanda energética para las regiones de América Latina, El Caribe y el resto del Mundo para los próximos 50 años. Dentro de sus informes señalaron la fuerte tendencia de inclusión de las fuentes de energía renovable, como herramientas significativas de aporte energético sustentable, aplicando de manera implícita los criterios de economía circular y biorefinería a grandes escalas [3,4,5,6,7].

Por lo anterior, se pone de manifiesto la importancia de fomentar estudios tendientes hacia el uso de estos tipos de energía. Por ejemplo, la valorización de la biomasa (fuente de energía renovable) como herramienta de integración hacia las nuevas alternativas energéticas a la tradicional de origen fósil, se cataloga como una ruta de oportunidad promisoría, ya que gracias a sus cualidades de fomento de la economía circular, alta disponibilidad y su naturaleza fisicoquímica, permite obtener una vasta cantidad de químicos de valor agregado y combustibles útiles para el desarrollo de la sociedad y la economía mundial, aunado con la sostenibilidad ambiental [3,6,8,9].

Dentro de los potenciales usos de la biomasa, existen reportes en los cuales se obtienen moléculas de valor agregado llamados químicos de plataforma. Tales como furfural, 5-hidroximetil furfural (5-HMF), 2,5-dimetil furfural (2,5-DMF), ácido levulínico (AL), entre otras. De estas moléculas, se tiene que por ejemplo el AL, ofrece un amplio rango de posibilidades para obtener moléculas de aplicaciones industriales tales como, levulinato de calcio, ácido amino levulínico (DALA), ácido difenólico (DPA), levulinato de sodio, sustancias con amplios usos en las industrias cosmética, alimentaria, de polímeros y farmacia. Sin embargo, se tiene especial interés por compuestos como el metil hidrofurano, etil levulinato y la γ -valerolactona (GVL), por ser éstos, compuestos con potencial de biorefinería en la síntesis de combustibles para las industrias del transporte y la química [6,7,9,10].

Frente a esta situación, la Química Verde presenta en sus doce principios a la catálisis como una ruta de oportunidad capaz de ayudar con los propósitos del desarrollo sostenible a nivel de macroprocesos como los industriales [11]. Por esto,

a lo largo de los últimos años los procesos catalíticos han sido de los más ampliamente desarrollados para efectuar diversos métodos de producción de químicos de plataforma [6,9,10,12].

Dentro de los tipos de catálisis que se tienen en la actualidad tales como la enzimática, homogénea y heterogénea, se tiene a la heterogénea como la más ventajosa e importante a nivel industrial, debido a que reporta altos desempeños de selectividad, necesidades energéticas menores, empleo de catalizadores sólidos en vez de solventes líquidos o microorganismos y una mejor recuperación del producto con baja generación de residuos [13,14].

Los catalizadores heterogéneos son clasificados de manera general en básicos o ácidos, aun cuando pueden llegar a tener ambas cualidades. Los básicos integran a los óxidos de metales alcalinotérreos, mezclas de metales puros, óxidos metálicos y la hidrotalcita. Mientras que los ácidos incorporan a mezclas de óxidos metálicos y heteropoliácidos sólidos. Generalmente, estos catalizadores son soportados en materiales porosos a fin de aprovechar de mejor manera su superficie activa en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización entre otras [15].

Materiales soporte de la familia de las zeolitas han venido aplicándose en catálisis, debido a sus notables características como alta selectividad, estabilidad química y térmica así como la flexibilidad de adaptarse a distintos procesos [16]. Básicamente son aluminosilicatos cristalinos formados por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 y sus principales características son su entramado molecular cargado negativamente y su porosidad bien definida, que las hacen adecuadas para aplicaciones de catálisis heterogénea [17].

Para la síntesis de zeolitas típicamente se emplea el método hidrotérmico, en el que de manera general se mezclan en medio fuertemente alcalino, precursores de Si y Al (SiO_2 y Al_2O_3 , respectivamente), que posteriormente son remineralizados, dando origen a zeolitas con dimensiones aproximadas de 1 μm , con diámetros de poro de 2 nm y propiedades ácidas (asociadas a la presencia del Al u otros cationes trivalentes en su estructura), que las hacen interesantes para la catálisis ya que en reacción, promueven la conversión de una base neutra adsorbida hacia su ácido conjugado [18,19,20,21,22,23]. Recientemente, la síntesis de zeolitas asistida por microondas juega un papel importante en la sustentabilidad ya que promueve la eficiencia de producción al mejorar la transferencia de calor [24] y por tanto, podría vincularse en la etapa de formación de cristales del método tradicional de síntesis hidrotérmico para zeolitas.

De esta manera, para producción de químicos de plataforma y biocombustibles se reporta el uso de zeolitas de las familias faujasita (FAU) y mordenita (MOR) [25,26]. Adicionalmente, a pesar de que las zeolitas por sí mismas presentan buen comportamiento catalítico, se encuentra evidencia que reporta la impregnación sobre estas de metales como Cu, Ru, Pt, Pd, Rh, entre otros, como una medida potenciadora de su actividad catalítica ya que una vez han sido integrados ambos

materiales en lo que se conoce como un catalizador de metal soportado, se obtienen incrementos en los rendimientos, selectividades y conversiones en reacciones de síntesis de compuestos de valor agregado, además de un incremento en su vida útil [26,27,28,29].

Por otra parte, la etapa de impregnación de la especie metálica sobre el soporte tradicionalmente ha empleado métodos como la impregnación húmeda incipiente, o la precipitación [30]. Sin embargo, un método como la impregnación por poliol surge como una alternativa de propuesta con mayores ventajas que los métodos mencionados ya que, además de las características de bajo costo y relativa facilidad de aplicación ya mostradas por los métodos tradicionales, también permite la obtención de nanocristales bien definidos en tamaño, forma, composición y adicionalmente, homogéneamente bien dispersos en superficie [31].

Con base en lo anterior, este proyecto de investigación busca aportar rutas alternativas y sustentables para la síntesis de moléculas de plataforma, empleando la catálisis heterogénea y las propiedades de metales soportados como catalizadores en zeolitas, en la reacción de hidrogenación del AL.

CAPÍTULO II

2.1 ANTECEDENTES

2.1.1 La GVL, su importancia y obtención

La γ -valerolactona (GVL) es una molécula plataforma de alto valor, que puede ser obtenida como un producto derivado de la hidrólisis ácida de material lignocelulósico y cuyos usos principales están enfocados hacia su uso como aditivo de combustibles, producción de polímeros o como producto de partida para la producción de biocombustibles [32].

Una de las formas de obtención de esta molécula, hace uso de la transformación catalítica mediante hidrogenación, de la molécula ácido levulínico (AL) empleando la catálisis heterogénea. Siguiendo esta ruta, un material como el ácido fórmico, que posee la capacidad de servir como donador de protones, además de materiales con propiedades ácidas-básicas como las zeolitas y/o algunos metales de transición, pueden conducir hacia una ruta sustentable de obtención de GVL [6,33,34]. Esta reacción se puede ver en la Figura 1:

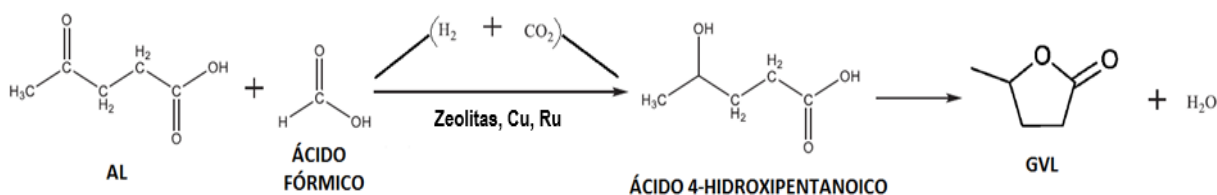


Figura 1. Reacción de hidrogenación de AL, empleando ácido fórmico, zeolitas y algunos metales de transición como el Cu y/o Ru.
Imagen adaptada de Feng et al. [35]

2.1.2 ¿Qué son las zeolitas?

Las zeolitas corresponden a materiales sólidos porosos cristalinos de origen natural o sintético, constituidos en su estructura por aluminosilicatos hidratados y que con sus características porosidades o canales de tamaño molecular (0.3 – 2 nm de diámetro), les confieren un variado rango de utilidad en aplicaciones como catalizadores de reacciones químicas a niveles industriales (petroquímica, química, química fina), como sorbentes para sustancias de interés o como intercambiadores iónicos en el campo de los detergentes. Adicionalmente, es importante mencionar que además de la versatilidad de usos presentada por estos materiales, también es posible llevar a cabo su uso siendo amigables con el medio ambiente como resultado de su baja o nula toxicidad, lo cual les confiere un uso seguro [36].

Estructuralmente las zeolitas están constituidas esencialmente por átomos de Si, O y Al, que al enlazarse forman una red cristalina con una unidad estructural básica correspondiente a tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos por un átomo de O compartido, con lo cual, pueden llegar a presentar micro y/o mesoporosidades además de altas áreas superficiales que las hacen materiales apropiados para las aplicaciones previamente mencionadas [37]. En la Figura 2 se muestran algunos ejemplos de las estructuras de estos materiales.

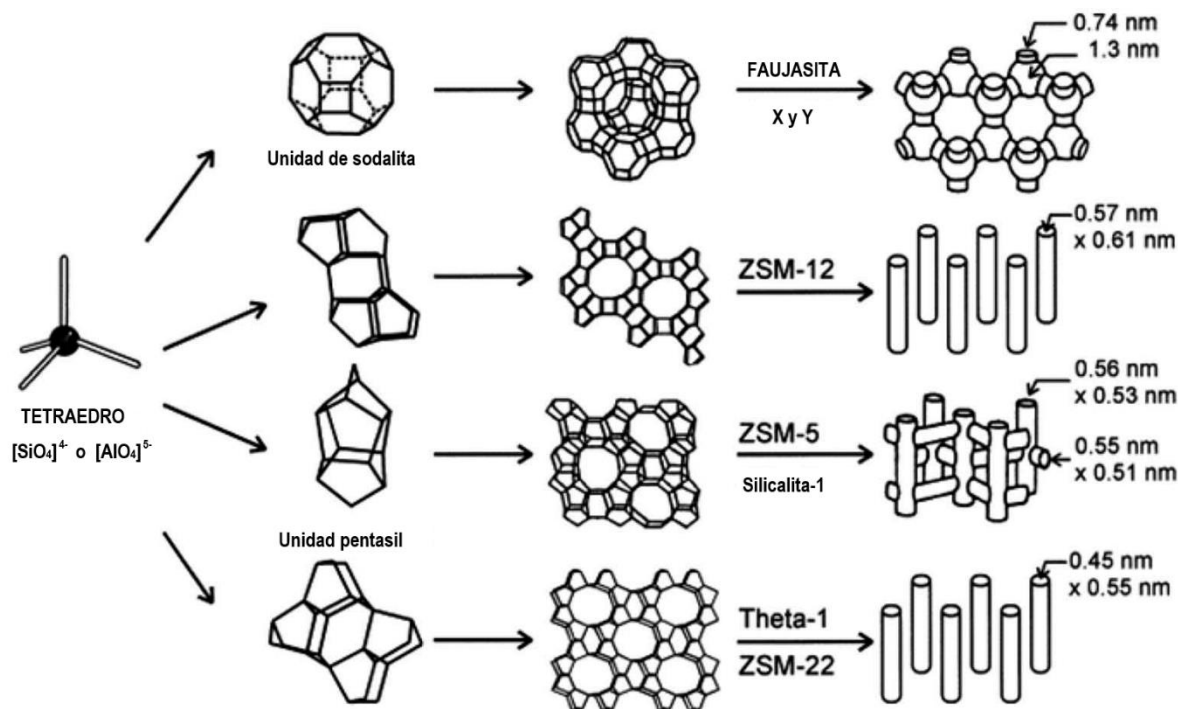


Figura 2. Ejemplos de algunas zeolitas, sus estructuras y dimensiones de microporos.
Imagen adaptada de Nazir et al. [38]

De acuerdo con el Comité de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés), para el año 2013 habían sido identificadas alrededor de 206 tipos de zeolitas de las cuales, alrededor de un poco más de 40 corresponden a materiales de origen natural (siendo la clinoptilolita una de las más comunes), mientras el resto pueden ser sintetizadas mediante el empleo de precursores de Si y Al. La manera de nombrarlas involucra el uso de un código de tres letras [37,39].

En este sentido, como resultado del tipo de morfologías y las áreas superficiales de estos materiales, pueden clasificarse según su tamaño de poros basándose en su diámetro de poros (D_p) y conforme a la IUPAC como materiales microporosos ($D_p < 2$ nm), mesoporosos ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$) o macroporosos ($D_p > 50 \text{ nm}$) o también según el número de átomos de Si o Al (átomos T) contenidos en los anillos que

rodean a los poros (y que son los responsables de otorgar las geometrías y tipos de canales en el anillo estructural), como zeolitas de poro pequeño, mediano o grande, según estén conformadas por anillos de 8, 10 y 12 átomos T, respectivamente [40]. De esta manera, las zeolitas responderán a la ecuación general de composición de celda unitaria:

$$M_{\frac{x}{n}}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O \quad \text{Ecuación 1 [41]}$$

Ecuación en la que los iones metálicos M cargados según su valencia n, cumplen la función de estabilizar las cargas internas originadas por la presencia de los aniones AlO_2^- [41].

Además de lo anterior, una de las características destacadas de las zeolitas es su acidez inherente como resultado de su naturaleza estructural y capacidad de intercambio iónico, siendo el elemento aluminio pieza fundamental de este fenómeno o también, la presencia de otros cationes trivalentes que le otorgan una carga negativa permitiéndoles interactuar en reacciones químicas diversas. Sin embargo, para que lo anterior suceda, es importante considerar factores clave como las condiciones de síntesis aplicadas ya que influirán directamente en variables de respuesta claves como la cristalinidad final y la relación Si/Al, las cuales estarán íntimamente relacionadas con la fuerza y naturaleza de los sitios ácidos obtenidos en estos materiales [22,47]. Para las zeolitas pueden presentarse dos tipos de acidez, por un lado, está la acidez de Bronsted que les confiere la capacidad para donar protones (debida a la presencia de los enlaces Si-O-Al), mientras que por otra parte, está la acidez de Lewis que les otorga la capacidad de aceptar pares de electrones (y que es debida a la incorporación de aluminio en la red cristalina) [47,50]. (ver Figura 3)

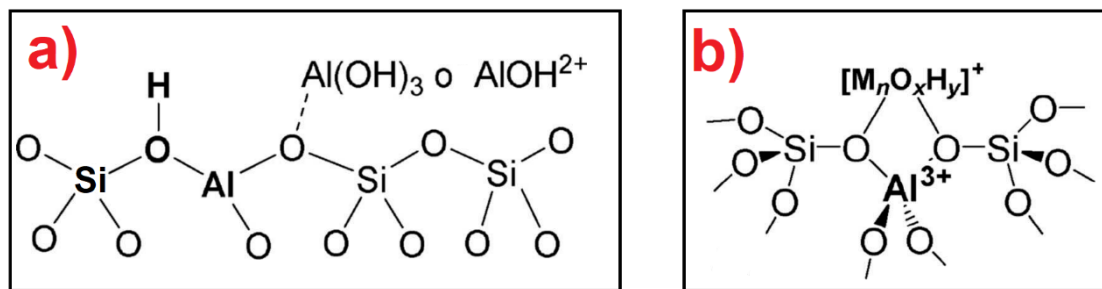


Figura 3. Tipos de acidez en zeolitas: a) Acidez de Bronsted. b) Acidez de Lewis.
Imagen adaptada de Li & Pidko [42]

2.1.3 Métodos de síntesis de zeolitas

2.1.3.1 Síntesis hidrotérmica

Es el método tradicional actualmente utilizado para llevar a cabo la síntesis de materiales zeolíticos. Dentro de las etapas de obtención de estos materiales se desarrollan una serie de cambios químicos y físicos en las soluciones acuosas de las especies precursoras [39].

Es así como, partiendo de precursores de dióxido de silicio y óxido de aluminio, que en combinación con un agente aglutinante y bajo condiciones de reacción en fase acuosa fuertemente alcalina, se inicia el mezclado de estas especies (período de homogenización), para posteriormente dar inicio a una etapa de calentamiento, en un rango de temperaturas entre 80 – 200 °C, (en la que surge la formación de núcleos cristalinos), en autoclave de teflón (herméticamente sellada), donde permanecen hasta el final del proceso (etapa de maduración), hasta alcanzar finalmente, las unidades de construcción de la zeolita en particular que se persigue tras la síntesis hidrotérmica [39].

A continuación, se muestra un esquema general que resume las etapas de este proceso (Figura 4):

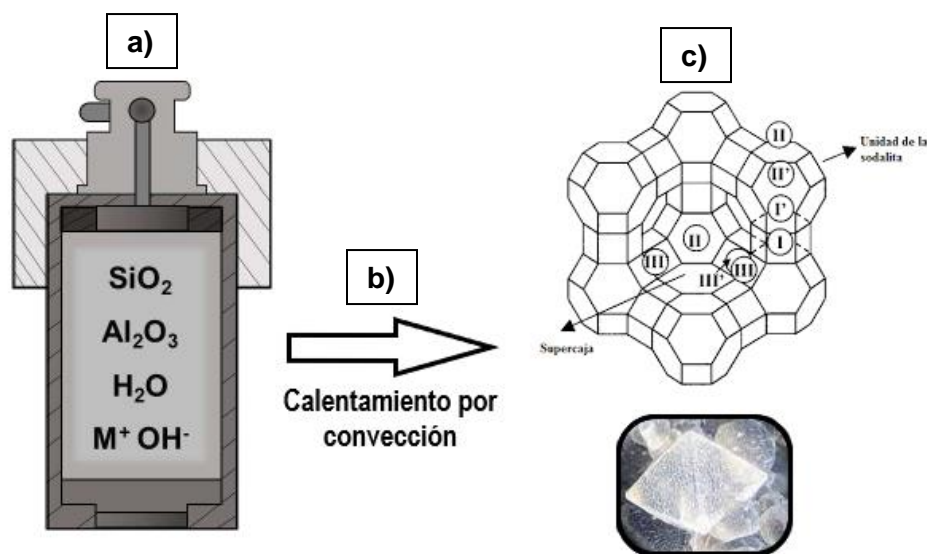


Figura 4. Esquema de las etapas principales en el método de síntesis de zeolitas por vía hidrotérmica. a) Obtención del gel precursor; b) Calentamiento-maduración; c) Obtención de cristales.

2.1.3.2 Síntesis hidrotérmica asistida por microondas

De manera similar a como ocurre con la síntesis tradicional hidrotérmica, la síntesis asistida por microondas juega un papel fundamental en relación con el costo-beneficio que se logra tras la incorporación de un horno microondas en la etapa de calentamiento. Esto, básicamente en lo que respecta a la disminución de los tiempos de síntesis (menores costos), toda vez que los sistemas de calentamiento por microondas, proceden de manera más directa sobre la muestra, ejerciendo un calentamiento más homogéneo y en tiempos menores a los sistemas tradicionales de calentamiento por convección [43].

Como ya se mencionó previamente, la síntesis hidrotérmica asistida por microondas se fundamenta en las mismas etapas de la síntesis tradicional, por lo cual, no añade ni adiciona etapas a este procedimiento [43].

A continuación, se muestra un esquema general que resume las etapas de este proceso (Figura 5):

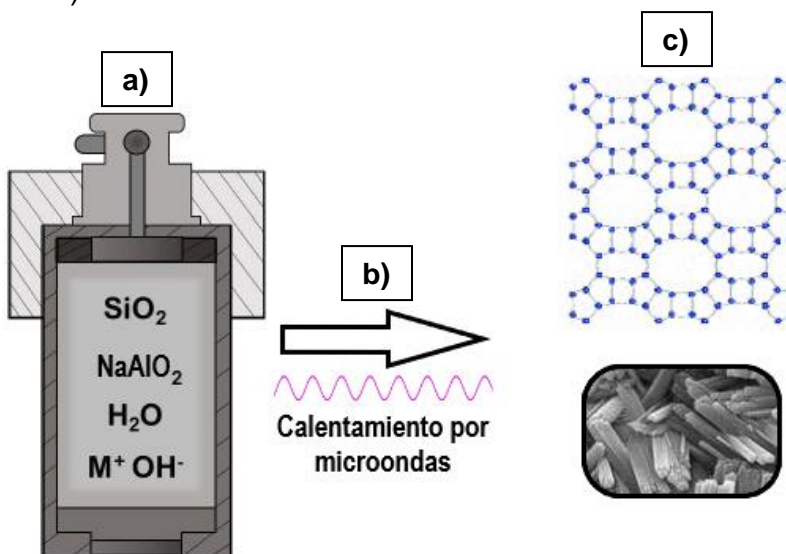


Figura 5. Esquema de las etapas principales en el método de síntesis de zeolitas por vía hidrotérmica asistida con microondas. a) Obtención del gel precursor; b) Calentamiento-maduración; c) Obtención de cristales.

2.1.4 Métodos de deposición de metales sobre soportes

2.1.4.1 Método de impregnación húmeda incipiente

Este método de impregnación emplea un volumen de solución que concentra la composición de la especie metálica en un volumen semejante al presente en el sistema poroso del material que será impregnado, quedando de este modo, listo

para etapas posteriores de secado y activación por calcinación y/o reducción, según sea necesario [30].

Sin embargo, a pesar de ser en apariencia un método sencillo y relativamente económico de aplicar, presenta como inconveniente, la dependencia con la temperatura de impregnación, la cual limitará la solubilidad del precursor metálico, generando así, dificultades en la obtención de cargas altas a ser depositadas, además de dispersiones poco uniformes de los metales producto de las restricciones difusionales entre los poros que se presentan a lo largo del proceso de impregnación y secado del ahora material soportado [30].

2.1.4.2 Método de precipitación

Este método de impregnación emplea la combinación en fase acuosa de las sales precursoras de los metales, para ser sometidas a variaciones en las condiciones de temperatura y ajuste de pH, con lo que se logran cambios en las concentraciones de los metales producto del proceso de evaporación a la que es sometida la solución[30].

Si bien, es un método de fácil aplicación, relativo bajo costo y que puede permitir la obtención de especies metálicas finas y poco aglomeradas, presenta la desventaja principal relacionada con el bajo control en el proceso de nucleación, que desencadena en una posterior formación de cristales con distribuciones de tamaño muy variada, además de fenómenos de precipitación parcial y aglomeración de las especies metálicas[30].

2.1.4.3 Método de impregnación por poliol

El método de impregnación por poliol es un método atractivo, robusto, de relativa fácil aplicación y que ofrece las ventajas adicionales de permitir obtener nanopartículas de metales, con tamaños, formas, composición y cristalinidad bien definidos, que resultan útiles en aplicaciones que requieran de una buena dispersión de estas nanopartículas sobre materiales conocidos como soportes [44] y que puede incluir el uso de ultrasonido [45].

El proceso de obtención de las especies metálicas involucra el uso de sus sales precursoras metálicas, las cuales son sometidas a reacciones de reducción en medio alcalino, empleando agentes poliol como el etilenglicol, 1,2-propilenglicol o 1,5-pentanodiol, en presencia de un agente estabilizador y de recubrimiento como

la polivinilpirrolidona, en condiciones de temperatura cercanas a la de ebullición del poliol [44,46].

La capacidad reductora de las especies poliol se fundamenta en primera medida, en su alta polaridad que facilita la disolución de las sales de metales, por otro lado, su alto punto de ebullición y capacidad de reducción a altas temperaturas, y finalmente, sus cualidades de actuación como especies quelantes que intervienen controlando la nucleación de las partículas y por tanto, regulan el crecimiento y aglomeración de las especies metálicas finales [46,47].

A continuación, se muestran algunas nanopartículas de Ag que fueron obtenidas aplicando el método poliol (Figura 6):

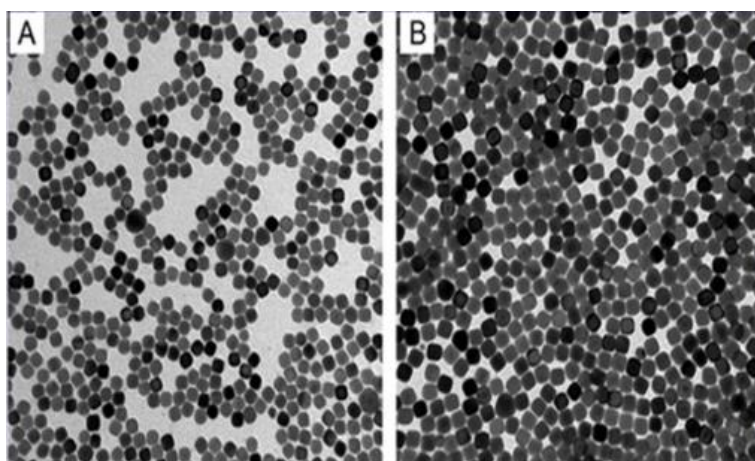


Figura 6. Análisis TEM para nanopartículas de Ag en distintos tiempos. A) 30 min; B) 60 min.
Adaptado de Rao et al. [47]

2.1.5 Zeolita faujasita (FAU)

La zeolita FAU es un sólido cristalino caracterizado por presentar una red tridimensional de poros que forman superjaulas de 1.3 nm de diámetro y en las que normalmente ocurren las reacciones químicas. La formación de estas superjaulas se da gracias a las interconexiones de ventanas en una disposición tetraédrica hasta formar anillos de silicato de 12 miembros, de la que hacen parte también unidades de sodalita unidas entre sí por medio de anillos de seis miembros [51,52].

La IZA, clasificó la FAU como un mineral cristalino con morfología isométrica octaédrica con fórmula general para la FAU-Na: $\{(Na, Ca_{0.5}, Mg_{0.5}, K)_x(H_2O)_{16}\}[Al_xSi_{12-x}O_{24}]$ $\{x = 3.2 - 4.3\}$, material que, gracias a la presencia de las jaulas de sodalita en su estructura y a la unión entre ellas por medio de anillos dobles hexagonales, en una disposición cúbica, terminan por presentar canales con aperturas libres de unos 0.74 nm. Comúnmente se pueden encontrar dos tipos de zeolitas FAU que son la X y la Y. En esencia, estos dos tipos de zeolita se clasifican según sus

relaciones Si/Al. De este modo, la zeolita X corresponderá a un material con relación Si/Al próxima a 1, mientras que la zeolita Y presentará una relación Si/Al superior a 2 [52,53]. A continuación, la Figura 7 muestra la estructura de la zeolita FAU:

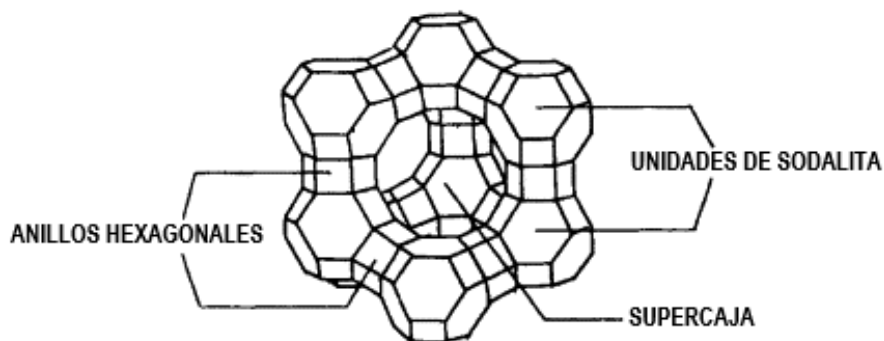


Figura 7. Estructura de la zeolita FAU.
Imagen adaptada de Schünemann *et al.* [41]

2.1.6 Zeolita mordenita (MOR)

La zeolita MOR corresponde a un sólido cristalino que presenta una red de canales bidimensionales, provistos al mismo tiempo por canales casi rectos que se conectan por huecos laterales con aberturas elípticas de pequeño tamaño, que al ser tan diminutos restringen en gran medida el flujo a través de ellas, ocasionando que el flujo a través de los canales sea más bien de tipo unidimensional [49].

De acuerdo con la IZA, la MOR responde a una morfología ortorrómbica con fórmula general: $\{(Na_2, Ca, K_2)_4(H_2O)_{28}\} [Al_8Si_{40}O_{96}]$, que le confiere una topología de estructura cristalina compuesta por anillos de 5 miembros tetraédricos como unidades de construcción principal de este material y alrededor de los cuales se unen a su vez anillos de 4, 8 y 12 miembros [50]. Con base en lo anterior, anillos de 8 y 12 miembros en la zeolita MOR tendrán ventanas con tamaños de 0.26 x 0.57 nm y 0.65 x 0.70 nm, respectivamente [51]. A continuación, la Figura 8 muestra la estructura presentada por la MOR:

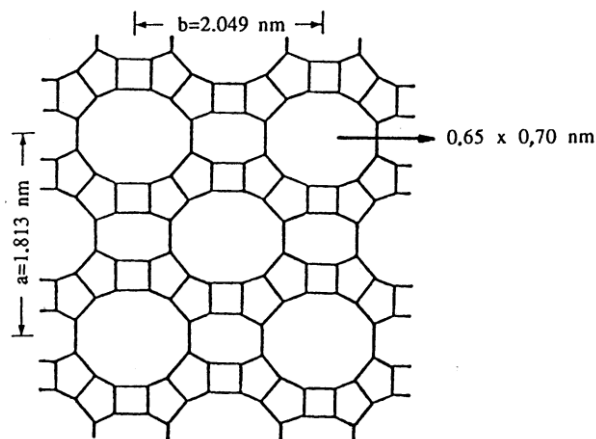


Figura 8. Estructura de la zeolita MOR.
Imagen adaptada de Su & Norberg [52]

2.1.7 Algunos estudios previos de obtención de GVL a partir de AL

El estudio de la reacción de hidrogenación catalítica del AL hacia GVL, es una temática que ha despertado el interés de algunos sectores de la comunidad científica, en especial, de aquellos interesados en la propuesta de nuevas rutas y materiales de síntesis de moléculas de alto valor como lo es la molécula GVL. Por lo anterior, distintos grupos de investigadores han unido esfuerzos conducentes al logro de avances en este aspecto.

Es así como R. Wang *et al.*, [27] encontró que la utilización de catalizadores con rutenio soportado sobre mezclas de óxidos tales como $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$, mostraron actividad catalítica variada en la reacción de hidrogenación de AL en fase acuosa, siendo el catalizador $\text{Ru}/ \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, el que presentó el mayor rendimiento hacia GVL, al registrar un valor del 97% a una temperatura de 80 °C en un reactor de lecho fijo. La conclusión principal, fue que dicho catalizador sobresalió debido a su alta estabilidad térmica y a que probablemente el TiO_2 se enlazó a la red del Al_2O_3 , sirviéndole como protector de la lixiviación del Al, producto del ataque ácido ejercido durante la reacción de hidrogenación y, por ende, conservó su actividad catalítica hasta el final de las pruebas realizadas.

Por otro lado, D. He *et al.* [53] propuso el compuesto $\text{Cu}/ \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, para la hidrogenación catalítica de AL a GVL en fase acuosa, argumentando que éste era un catalizador mucho más económico en comparación a los que emplean metales nobles. Estos investigadores encontraron que el catalizador 32.3% Cu/ 5% $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, mostró una conversión de 89.7% y selectividad de 100% a GVL, a 483 K (210 °C), 3.0 MPa de H_2 y 90 min de reacción. Dentro de sus conclusiones, atribuyeron dicho desempeño catalítico a la buena interacción electrónica entre el Cu y el ZrO_2 .

En la investigación realizada por B. Putrakumar *et al.* [54], se sintetizaron catalizadores de cobre soportados en γ -Al₂O₃. Estos encontraron que el catalizador que presentó el mejor comportamiento fue aquel impregnado con un 5%Cu/ γ -Al₂O₃. Durante las pruebas catalíticas usaron un reactor de lecho fijo, el cual operaron a presión atmosférica y 265 °C, gas de H₂ y una solución acuosa al 10% en AL. Bajo dichas condiciones, reportaron una conversión máxima de 98% del AL y selectividades del 87%, 12% y 1% a GVL, ácido valérico y angélico-lactona, respectivamente.

De manera adicional, observaron el efecto negativo en la reacción tras el aumento de la temperatura, puesto que encontraron una caída abrupta de la selectividad hacia la GVL, conforme esta se incrementaba. Finalmente, observaron que el buen desempeño de estos catalizadores estuvo también relacionado con la buena dispersión del Cu sobre el soporte y adicionalmente por el carácter ácido de los sitios de Lewis del soporte γ -Al₂O₃, los cuales favorecían la reacción estudiada.

Referente a las rutas de transformación del AL hacia GVL, A.T. Adeleye *et al.* [6], reportó en primera instancia una ruta en la que el AL es hidrogenado hacia ácido 4-hidroxipentanoico, y posteriormente se deshidrata para dar paso a la GVL. Mientras que, en la segunda ruta, el AL sufre deshidratación hacia angelico-lactona, que luego se hidrogena hacia GVL. En ese sentido, ambas rutas se propusieron como válidas; sin embargo, A.S. Piskun *et al.* [28], planteó la dominancia de la primera ruta de síntesis. En este orden de ideas y basándose en las anteriores evidencias, investigadores como Z. Yan *et al.* [55], reportaron de sus estudios para la misma reacción, la conversión completa de AL y 97% de selectividad a GVL, empleando los catalizadores 5% Ru/SiO₂ o Ru/C.

Por otra parte y como una alternativa a la fuente tradicional de H₂ gaseoso, J. Tuckas *et al.* [7] y D. Jones *et al.* [56], trabajaron con un sistema catalítico a base de Ru, empleando ácido fórmico como fuente aportante de hidrógeno molecular para la reacción de síntesis de GVL y obtuvieron un alto nivel de actividad (rendimiento y selectividad del orden del 99%).

Así mismo, G. Metzger *et al.* [57], trabajaron con ácido fórmico como fuente aportante del hidrógeno para la reacción de síntesis de GVL partiendo de AL y obtuvieron un rendimiento de 92% hacia el compuesto de interés, trabajando con complejos de Fe como precursores de los catalizadores. Emplearon condiciones de operación de 453 K (180 °C) y 15 h de reacción. El rendimiento hallado fue atribuido a la formación del ion formiato, al ser éste mucho mejor donador de hidrógeno que el propio ácido fórmico. Sin embargo, de sus pruebas catalíticas pudo obtenerse que, de las 15 h totales empleadas para cada una, las 12 h iniciales, mostraron rendimientos muy

bajos (menores del 40%), debido a que al parecer lo que se dio, fue un período de inducción de los complejos de hierro hacia su transformación probable en Fe_2O_3 (un catalizador más activo), para posteriormente dar continuidad a la reacción de síntesis como tal. Dicha observación les hizo sugerir que la conversión de AL a GVL usando este tipo de complejos, no es sencilla.

De manera adicional, pueden encontrarse estudios como los realizados por B. Velaga *et al.*, [58] en los cuales se estudiaron las propiedades y rendimientos de materiales como las zeolitas tipo Y-Faujasita (FAU), Y-Mordenita (MOR), entre otras, para aplicaciones catalíticas conducentes a la obtención de moléculas de plataforma de biorefinería como el ácido levulínico (AL), 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), furfural (FUR) y ácido láctico (LAC). Capacidades catalíticas relacionadas con las propiedades intrínsecas de estos materiales zeolíticos como son su concentración de sitios ácidos, cristalinidad y porosidad.

Sin embargo, empleadas por sí solas en reacciones catalíticas, estas zeolitas presentaron fenómenos como bajos rendimientos (del orden del 29%) [59], prolongados tiempos de reacción (de hasta 240 min) [60], o incluso el requerimiento de uso de solventes costosos o tóxicos e inclusive, su desactivación debido a la formación de huminas [40,41].

En adición, Verona, J.D. *et al.*, [26] menciona posibles innovaciones a su método patentado de obtención de AL y/o GVL de soluciones acuosas, empleando alquifenoles y menciona como una de ellas, el uso de las ventajas catalíticas de las zeolitas FAU y MOR en procesos de hidrogenación de AL hacia GVL, y de manera adicional, hace mención al hecho de que sus rendimientos de reacción pueden llegar a ser mejorados, si por ejemplo es llevada a cabo la impregnación sobre estas, de algún metal perteneciente a los grupos 6 al 14 de la tabla periódica, prefiriendo entre estos, los metales Ru, Ni, Pt, Pd, Sn, Rh, Cu, Cr, o sus combinaciones.

Así por ejemplo, para impregnación de metales Fiévet, F. *et al.*, [31], reporta el método poliol como una técnica ventajosa con respecto a la tradicional de impregnación incipiente, ya que puede desarrollarse en pocas etapas, ser escalable a nivel industrial, por emplear poca cantidad de materiales, permitir la formación de nanocristales con estructuras bien definidas en tamaño-forma-composición-cristalinidad, dispersas de manera homogénea sobre superficies soporte, y que de manera adicional puede incorporar entre sus etapas, la técnica de calentamiento por microondas, aportando así menor consumo energético. De manera similar, State, R. *et al.* [45] y Akane, M., *et al.*, [63] reportan en sus estudios algunas de estas ventajas mencionadas previamente.

Como puede observarse, ha habido varios estudios enfocados hacia el mejoramiento y desarrollo de rutas de síntesis sustentable de compuestos de biorefinería tales como la GVL y/o sus precursores, empleando la catálisis y las propiedades de catalizadores metálicos como el Ru y el Cu para alcanzar dichos propósitos.

Sin embargo, aún siguen estando abiertas las oportunidades de mejoramiento y profundización del conocimiento de este tipo de síntesis de moléculas de plataforma. Es decir que, por medio de este trabajo se propone el desarrollo y uso de un material que incorpore las capacidades catalíticas de las zeolitas FAU y MOR (usados como soportes en este caso), junto con las de los metales Cu y Ru, en procura de una ruta alternativa y sustentable de obtención de la molécula de plataforma GVL a través de la reacción de hidrogenación de AL.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos x (XRD, por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización con un alto valor dado que entre sus ventajas presenta que es una técnica no destructiva, que especialmente útil en el estudio de materiales que posean cristalinidad, bien sea que se traten de materiales monocristalinos o policristalinos [56,57]. En general, la técnica XRD es usada para la determinación de una o más fases cristalinas presentes en un sólido o mineral. En adición, esta técnica también puede resultar útil en la obtención de información estructural tal como la orientación predominante de los cristales, tamaño medio de grano o incluso la distribución de las deformidades [66].

El principio en que se fundamenta esta técnica es la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_B) \quad \text{Ecuación 2}$$

En la que se establece la relación entre los parámetros de radiación electromagnética (λ), el ángulo de difracción (θ_B) y la distancia presente entre dos planos atómicos contiguos (d_{hkl}) con sus respectivos índices de Miller h , k , l [67]. Esquemáticamente, la ecuación de la Ley de Bragg se puede representar como sigue (Figura 9):

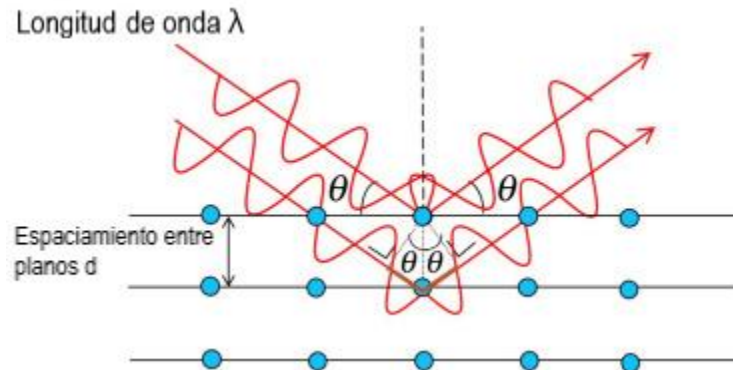


Figura 9. Aplicación de la Ley de Bragg en la técnica XRD.
Imagen adaptada de Cruz et al. [67]

Una explicación más detallada del fenómeno que ocurre en esta técnica se basa en que una vez el material sólido es bombardeado con rayos X monocromáticos y barriendo un ángulo conocido por un dispositivo conocido como goniómetro, se registrará una interferencia constructiva de dichos rayos que generarán picos de variada intensidad, en función de la dispersión resultante de la adición del momento de partícula incidente con respecto a un vector dado que pertenezca a la red recíproca del sólido (arreglos atómicos periódicos dentro del material) [58,59].

Con base en lo anterior, una vez son registrados los patrones de las líneas o picos de intensidad del material analizado y que en esencia son función de la estructura de la red cristalina, se recurre a datos de difracción de rayos X estándar con el fin de identificar los cristales presentes en la muestra [68].

2.2.2 ESPECTROCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

En la espectroscopía por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), se aprovecha la propiedad que tienen las moléculas de las sustancias, de absorber haces de radiación infrarroja (IR) a ciertas longitudes de onda características (aprovechamiento de un cambio en el momento dipolar). Como resultado de la absorción de tal radiación infrarroja es registrado un interferograma que recoge las señales del detector en función del tiempo, que luego es convertido en un espectro de absorbancia mediante la aplicación de una Transformada de Fourier, la cual, convierte los datos en el dominio del tiempo hacia su similar, pero en el dominio de frecuencias [69].

Es importante mencionar que esta técnica abarca un amplio rango de medición que típicamente se desarrolla en la región de infrarrojo intermedio, la cual va desde los $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ números de onda, para cada medición o escaneo de haz [70]; por lo anterior, es una técnica capaz de generar un espectro de absorbancias en tiempos cortos y además, dado que todas las frecuencias de radiación llegan de

manera simultánea al detector, hace posible resaltar zonas de baja energía pudiendo detectar de este modo la presencia de bandas débiles de vibración, obteniéndose finalmente un espectro de absorbancias más completo de la muestra analizada.

Este tipo de instrumentos tiene como unidad fundamental un interferómetro del tipo Michelson (ver Figura 10). En ese sentido, el proceso para la generación de un espectro de absorbancias incluye que la radiación de la fuente IR golpee de manera paralela un divisor del haz, el cual está ubicado con cierto ángulo de inclinación (generalmente 45°), llevándose de este modo los fenómenos de transmisión y reflexión del haz que luego al chocar con una serie de espejos son devueltos hacia el divisor del haz, permitiendo recombinarlos y enviarlos hacia el detector, donde se pone en evidencia la presentación de una interferencia (retardo) relacionada con la presencia de vibraciones provenientes de las moléculas o grupos funcionales de la muestra analizada para ciertas longitudes de onda características [69].

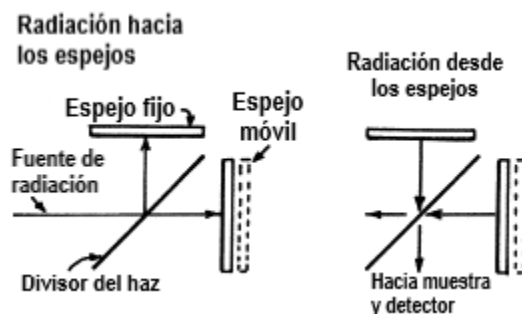


Figura 10. Esquema general de un interferómetro de Michelson.
Imagen adaptada de Colthup [69]

2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La técnica de análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización de materiales que depende de la emisión de electrones [71]. Por medio de SEM es posible obtener información relacionada con la morfología de superficie, la estructura cristalina, e inclusive la composición química en la superficie del material a una profundidad de hasta $1\text{ }\mu\text{m}$ [72].

Este dispositivo presenta la cualidad de que permite analizar muestras orgánicas e inorgánicas, abarcando magnificaciones que pueden ir desde los 5x pasando por los 300000x, llegando incluso a alcanzar 1000000x según el modelo de equipo que se tenga [63,64].

Durante la caracterización por SEM, la muestra en caso de ser no conductora es impregnada con un material conductor tal como oro, oro-paladio, cromo o grafito, para luego ser ubicada en un portamuestras, donde será impactada por un rayo de

electrones que son disparados por un cañón, los cuales luego de pasar por una serie de lentes impactan la superficie de la muestra, produciendo de este modo la emisión de varias señales que son recogidas por los detectores para ser procesadas en softwares especializados, que las convierten en micrografías con información relacionada a la morfología de la superficie, composición química, distribución de tamaños de partícula y estructuras de los cristales presentes [73].

Una descripción más detallada de las partes que componen este dispositivo se muestra a continuación (Figura 11):

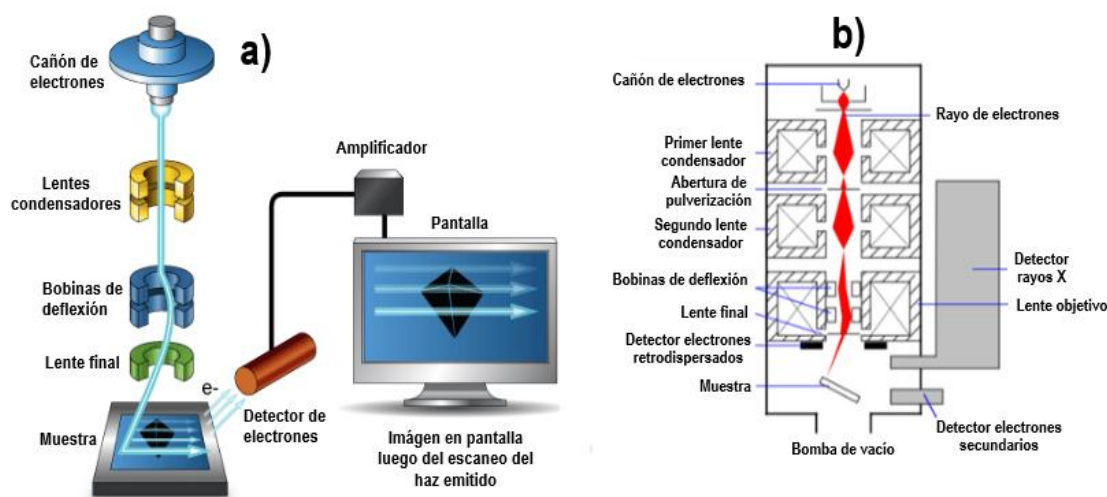


Figura 11. a) Componentes en general de un analizador SEM. b) Componentes en detalle de un analizador SEM.

Imagen adaptada de Azad & Avin [71]

En este caso, la fuente emisora del rayo de electrones es el cañón de electrones. De manera general, la fuente emisora del rayo consiste en un filamento térmico de tungsteno que posee la capacidad de emitir un haz con energías de hasta 100-30000 eV.

De este modo, una vez el haz de electrones es disparado, atraviesa una zona provista de lentes electromagnéticas que lo concentran y lo envían hacia el lente final, no sin antes pasar por las bobinas de deflexión, en donde es concentrado y direccionado hacia una zona discreta de la superficie de la muestra (barriendo un área rectangular), que es la que finalmente se mostrará en la micrografía de la superficie. Como resultado de la anterior interacción entre el haz de electrones concentrado y la superficie de la muestra, se generarán señales causadas por la liberación de electrones secundarios y/o retrodispersados, que al ser recopilados y procesados darán cuenta de la topografía de la superficie analizada [63,64].

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

En el caso particular de la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), se da que el rayo X que es recogido por el detector, es originado como producto de la interacción de los electrones del rayo disparado por el cañón, con los electrones de la superficie de la muestra, la cual, una vez es penetrada por estos se presenta el fenómeno de emisión de fotones de rayos X con energías características de los elementos presentes en la superficie del material analizado [71].

Con base en lo anterior, la cuantificación y conversión mediante softwares especializados de las intensidades de los rayos X originados durante el análisis, darán información relacionada con la composición relativa presente en la superficie del material.

A continuación, se muestra un esquema general de un espectrómetro de energía dispersiva (Figura 12):

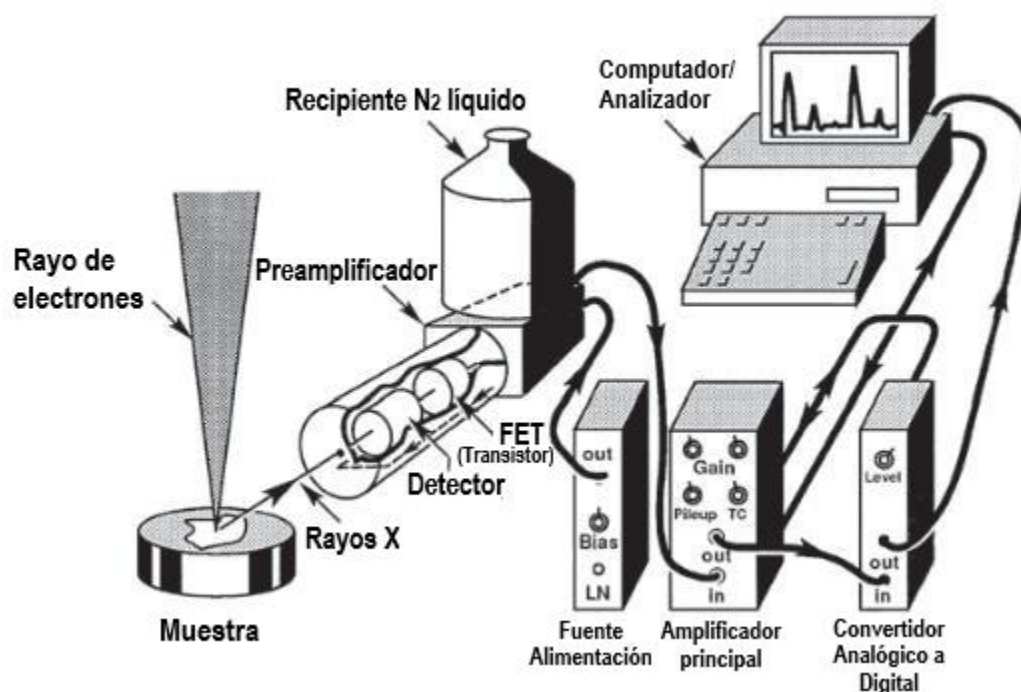


Figura 12. Esquema general de un espectrómetro de energía dispersiva (EDS).
Imagen adaptada de Azad & Avin [71]

2.2.6 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

El acercamiento al conocimiento de propiedades de los materiales sólidos porosos tales como el área superficial y la distribución de tamaños y volúmenes de poros, hace uso del estudio del proceso adsorción de N₂ a 77 K que puede darse sobre

estos materiales, mientras son manejados ciertos valores de presiones relativas en el sistema[74].

Durante el proceso de análisis del fenómeno de fisisorción que se da entre el adsorbato y el adsorbente, se parte de comprender qué tipo de mecanismo está presentando; esto es, si el proceso de adsorción se da por formación de una monocapa o de multicapas, por condensación capilar o por llenado de los microporos. Para lo anterior, el método por tradición que se ha usado desde el año de 1938 ha sido el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, mejor conocido como método BET, el cual desde entonces ha sido aceptado como un método apropiado para determinar áreas superficiales y la distribución de tamaños de poros para un amplio rango de materiales porosos. Sin embargo, se ha encontrado que en los casos en que los materiales porosos presentan tamaños de poros de dimensiones moleculares (microporos estrechos), es un método poco fiable (incierto llenado completo de los microporos), por lo que se surge la necesidad de usar moléculas sonda para llevar a cabo la evaluación de la distribución de tamaños de poros [74].

La caracterización de un material sólido poroso mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno es una medida que típicamente se lleva a cabo a temperatura constante y que involucra la determinación de una isoterma de adsorción-desorción del tipo:

$$n^a = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_{T, gas, sólido}$$

Ecuación 3

En dónde, n^a es la cantidad de gas adsorbido, expresado como una función de la presión relativa p/p_0 . De esta manera, la IUPAC ha clasificado estas isotermas según su forma, asociándolas a la naturaleza de las interacciones gas-sólido y a sus área superficial y porosidad, de la siguiente manera (Figura 13):

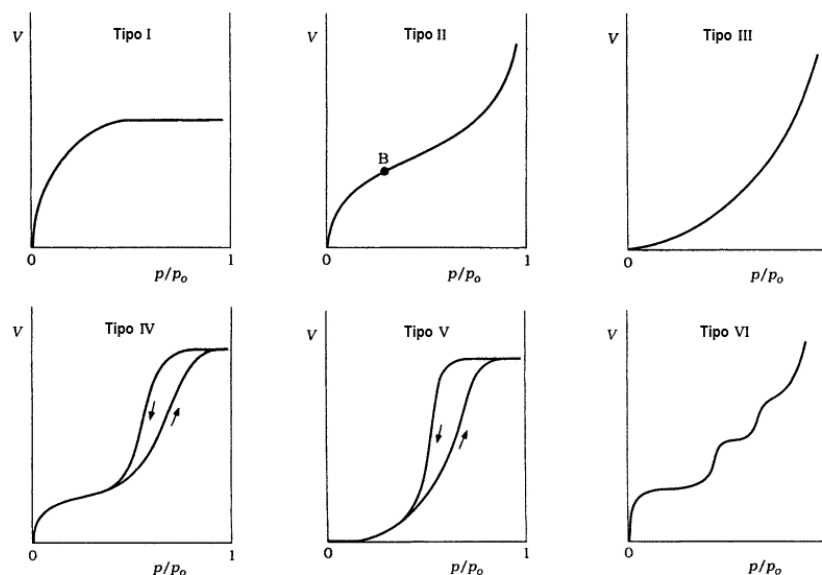


Figura 13. Clasificación de la IUPAC para las isotermas de adsorción-desorción. Imagen adaptada de Lyklema [75]

Las unidades para la cantidad de gas adsorbido (eje de las ordenadas) se compone de un cociente de unidades en el que el numeral puede estar expresado en moles, gramos o volumen stp (osea, volumen a temperatura y presión estándar), mientras que el denominador puede expresarse bien sea en unidades de gramo de adsorbente o por unidad de área de este mismo. En el caso del eje de las abscisas, éste se construirá con los valores de las presiones relativas originadas del cociente entre la presión del sistema y las presiones de vapor saturada del adsorbato a esa temperatura [75].

De este modo, se ha encontrado que sólidos microporosos y de relativa baja área superficial externa como las zeolitas y el carbón activado, pueden mostrar isothermas como las tipo I o V, en las que el fenómeno de adsorción se rige más que todo por la accesibilidad a los poros (volumen de poro), que por el área de superficie interna [75].

Isothermas con las formas tipo II y III, son características de sólidos macroporosos o no porosos. En el caso de la isoterma tipo II, se tiene el punto B como el indicador del momento en el que se alcanza el llenado de la monocapa y que por tanto marca el inicio de la formación de múltiples capas adsorbidas. Para cuando se tiene una forma como la mostrada por las isothermas tipo IV y V, se presenta un ciclo de histéresis asociado a la presencia de mesoporos en dónde se da la condensación capilar [75].

Se ha encontrado que existe una asociación entre las isothermas, siendo las asociaciones IV con II y V con III, las más comunes. Finalmente, una isoterma como la tipo VI corresponde idealmente a materiales con superficies uniformes no porosas, en los que la capacidad de la monocapa permanece constante durante dos o tres capas [75].

2.2.7 REDUCCIÓN PROGRAMADA POR TEMPERATURA (TPR)

La reducción programada por temperatura (TPR, por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización ampliamente usada en la caracterización energética de materiales como los catalizadores heterogéneos de metales soportados, ya que permite dar cuenta entre otras cosas, de los rangos de temperaturas óptimos para obtener una determinada fase metálica de interés experimental [76].

Dentro de su fundamento, hace uso de las propiedades de oxido-reducción características de los metales luego de su interacción con corrientes gaseosas oxidantes o reductoras, a ciertos valores de temperatura. En este sentido, mediante la técnica TPR es posible obtener información relacionada por ejemplo con los estados reducidos de algún metal en un catalizador de metal soportado, luego de haber sido tratado térmicamente durante un período de tiempo establecido,

empleando una mezcla gaseosa reductora de H_2 más alguno de los gases inertes N_2 , He o Ar (pudiendo también ser usado CO en lugar de H_2) [76].

Lo anterior, cumple un papel importante en temas relacionados con la actividad o desempeño catalítico que un catalizador heterogéneo puede llegar a tener una vez es puesto como mediador de alguna reacción química. Esto quiere decir que si se conoce el rango de temperaturas para el cual cierto metal está en su fase de mayor actividad catalítica, la técnica TPR se convierte en una herramienta útil en lo relacionado con la fijación de condiciones óptimas de temperatura para llevar a cabo una reacción química deseada [76].

Un análisis TPR tradicional se lleva a cabo en dos etapas principales de trabajo y una vez la muestra ha sido ubicada en un tubo de cuarzo vertical rodeado de un horno. La primera etapa es un pretratamiento que incluye la extracción del agua y aire residuales presentes en la muestra o equipo de análisis, mediante el empleo de un flujo de gas inerte como Ar o He, durante cierto tiempo y a un valor de temperatura dado (el control de la temperatura se garantiza por la presencia de una termocupla a la altura de la muestra en el horno). Una vez es alcanzado el pretratamiento, el equipo inicia el proceso de calentamiento del sistema hasta la temperatura o tiempo de análisis fijado para la TPR, aplicando una rampa que puede ir de 1 - 20 K/min, mientras la muestra es atravesada por un flujo conocido de la mezcla H_2 o CO en N_2 , He o Ar.

Como resultado de lo anterior y debido a que el equipo de análisis está provisto en la mayoría de los casos por un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés), son registradas las variaciones en la conductividad del efluente (en función del tiempo y de la temperatura), que se traducen finalmente en señales relacionadas con el consumo del gas reductor o lo que es lo mismo, con las variaciones en los estados de oxidación de los metales contenidos en la muestra [76].

En este orden de ideas a continuación, se muestra un esquema general de las etapas que comprende un equipo de análisis por TPR y el gráfico que puede suministrarnos (Figura 14):

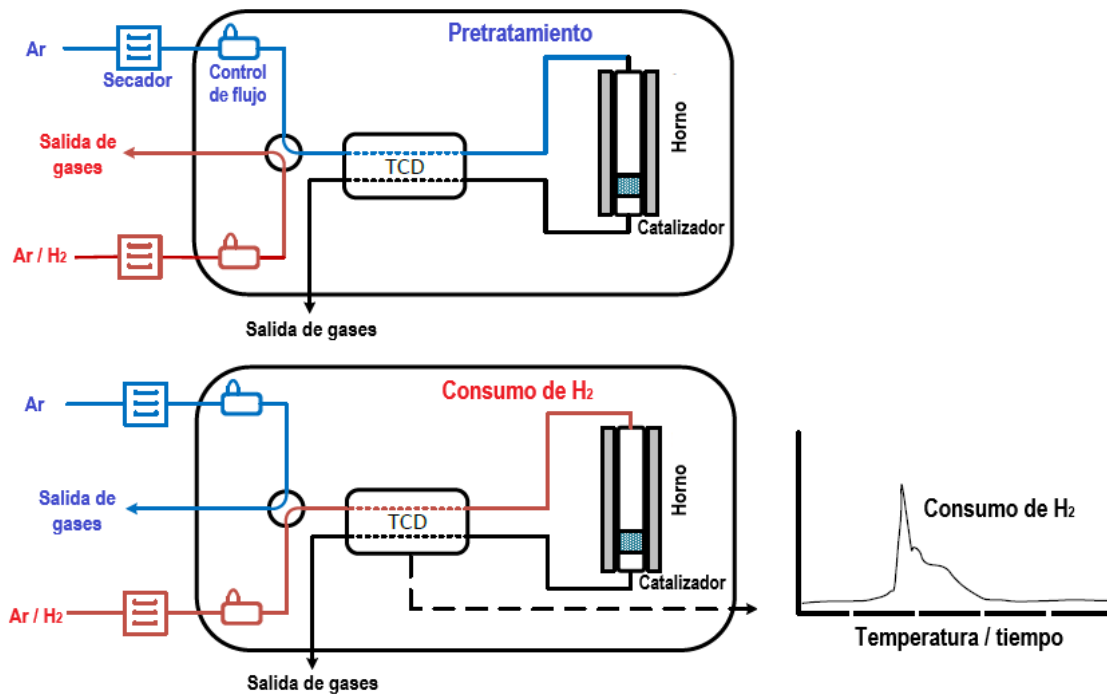


Figura 14. Esquema general de las etapas de un análisis por TPR y su gráfico generado.
Imagen adaptada de Pirola [76]

2.2.8 CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC)

La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización que permite llevar a cabo la separación en fase gaseosa de los componentes volátiles de una mezcla o analito, mientras se utiliza una columna capilar recubierta en su interior de un material con cierta polaridad (fase estacionaria), además de un gas inerte de arrastre (fase móvil – típicamente N₂, He o Ar) con la función de acarrear las moléculas a través de la columna mientras esta se mantiene a un determinado valor de temperatura [77].

El fundamento de esta técnica se basa en la afinidad presentada por las moléculas del analito con el material del cual está constituido el lecho de la columna. Es decir, una vez las moléculas del analito son vaporizadas al ser inyectadas a la columna, se presentarán distintos coeficientes de reparto entre la fase estacionaria y la fase móvil. Esto es, aquellas moléculas de mayor afinidad con el lecho tardarán más tiempo en eluir, mientras que, aquellas con menor afinidad, saldrán más rápido junto con el gas inerte de arrastre y, por tanto, serán detectadas en tiempos más cortos [77].

Respecto al tipo de detectores que usan estos equipos se pueden encontrar desde espectrómetros de masas, detectores de ionización de llama o de conductividad térmica, entre otros; y son éstos los que al estar ubicados en la etapa final del

sistema, los encargados de cuantificar los componentes disueltos en el gas inerte de arrastre a medida que van saliendo de la columna capilar [77].

A continuación, se muestra un esquema general de las partes que compone un equipo de GC (Figura 15).

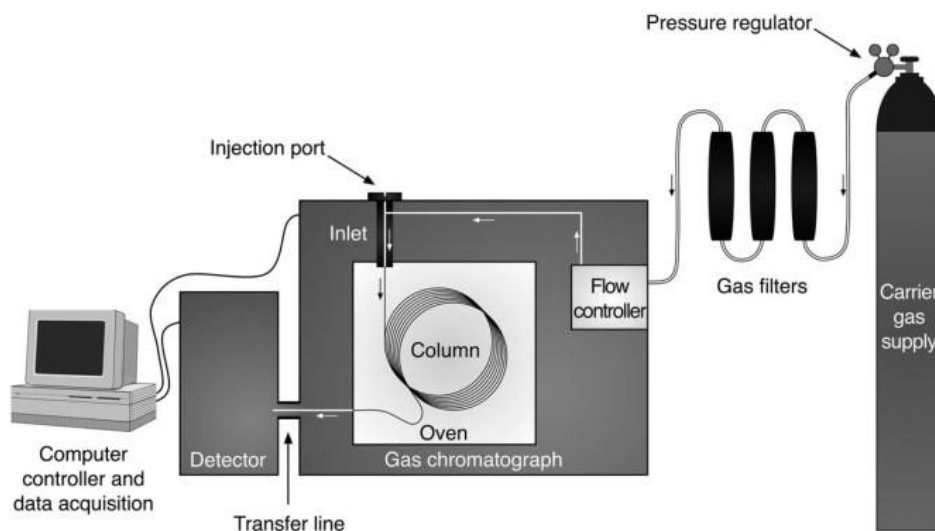


Figura 15. Esquema general de las partes de un equipo de cromatografía de gases.
Imagen adaptada de Stauffer *et al.* [78]

CAPÍTULO III

3.1 HIPÓTESIS

Las zeolitas FAU y MOR impregnadas con los metales Cu y Ru por el método poliol, presentan actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de AL hacia GVL.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar el comportamiento catalítico de zeolitas sintetizadas por los métodos hidrotérmico e impregnación por poliol, en hidrogenación de ácido levulínico a moléculas de plataforma.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Obtener por medio de la ruta de síntesis hidrotérmica e impregnación por poliol las zeolitas y catalizadores de metales soportados: FAU, MOR, Ru/FAU, Ru/MOR, Cu/FAU, Cu/MOR, persiguiendo el mayor grado de cristalinidad y rendimiento de recuperación de zeolita.
- Caracterizar los materiales sintetizados para determinar sus propiedades estructurales, texturales, química superficial y morfológicas. Utilizando técnicas analíticas como difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersiva (SEM-EDS), fisisorción de nitrógeno y reducción programada por temperatura (TPR).
- Llevar a cabo reacciones de hidrogenación catalítica de AL hacia GVL, empleando los catalizadores preparados, en un reactor batch operado en un rango de 180-200 °C, presión autógena y agitación constante.
- Determinar la actividad y selectividad hacia GVL de los catalizadores utilizando cromatografía de gases (GC).

CAPÍTULO IV

4.1 METODOLOGÍA

4.1.1 Síntesis de la zeolita FAU

La síntesis de la zeolita FAU se desarrolló mediante la aplicación del método hidrotérmico usando como precursor de aluminio hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$ Sigma Aldrich), pellets de hidróxido de sodio anhidro (98% Sigma Aldrich), sílice coloidal (LUDOX HS-40 40% en peso) como fuente de silicio y agua desionizada. Lo anterior, buscando obtener un gel de composición $8\text{Na}_2\text{O}:\text{XAl}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:400\text{H}_2\text{O}$ [39]. Ver Figura 16.

En la primera etapa de la síntesis que consistió en la obtención del gel precursor de la zeolita, fueron mezclados 5.245 g de NaOH, 50 g de agua desionizada y 1.278 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$, mezcla que fue puesta en una plancha de agitación operada a temperatura ambiente y 600 rpm durante 1 h para alcanzar un mezclado homogéneo de las sustancias. Una vez transcurrió la etapa de homogenización, fueron adicionados 12.31 g de sílice coloidal (gota a gota) para dejar en proceso de agitación durante 24 h.

Una vez alcanzado el período de 24 h de agitación, se procedió a depositar la mezcla homogenizada en una autoclave, para ser colocada posteriormente en un horno a 100 °C, durante un tiempo de 8h (formación de cristales). Como acto seguido, se procedió a retirar de la autoclave los cristales de zeolita formados para su posterior filtración y lavado con agua desionizada hasta ajuste de pH a un valor menor a 9. Por último, la zeolita recuperada de la filtración fue llevada a una etapa de secado en un horno a 100°C durante toda la noche, para finalmente, ser recuperada tras una previa maceración.

ADICIÓN DE PRECURSORES DE SÍNTESIS

- $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Sigma Aldrich)
- Pellets- NaOH (98% Sigma Aldrich)
- Sílice coloidal (LUDOX HS-40 40% p/p)
- Agua desionizada

HOMOGENIZACIÓN



Temperatura: 25 °C
Agitación: 600 rpm – Tiempo: 1 - 24 h

CRISTALIZACIÓN



Temperatura: 100 °C
Tiempo: 8 h

FILTRACIÓN AL VACÍO



SECADO DEL SÓLIDO



Temperatura: 100 °C
(toda la noche)

MACERACIÓN DE LA ZEOLITA

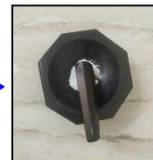


Figura 16. Esquema general de las etapas del método de síntesis de la zeolita FAU.

4.1.2 Síntesis de la zeolita MOR

Similar a lo que se hizo con la síntesis de la zeolita FAU, la zeolita MOR fue sintetizada empleando el método hidrotérmico empleando como precursor de aluminio aluminato de sodio anhidro (NaAlO_2 Sigma Aldrich), pellets de hidróxido de sodio anhidro (98% Sigma Aldrich), sílice coloidal (LUDOX HS-40 40% en peso) como fuente de dióxido silicio, agua desionizada y semillas de MOR previamente sintetizadas. Ver Figura 17.

Como primer paso de la síntesis se llevó a cabo la obtención del gel precursor de la MOR de composición $6\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$ [43]. Para esto, se procedió a preparar una mezcla de 1.5 g de NaOH y 76.5 g de agua desionizada; mezcla que posteriormente fue adicionada con 0.6 g de NaAlO_2 , para su posterior homogenización durante 1 h, a temperatura ambiente y con agitación magnética a 450 rpm. Una vez se completó el paso anterior, fueron adicionados gota a gota 13.5 g de sílice coloidal. Una vez fue alcanzada la incorporación total de la sílice coloidal, fueron adicionados 4.84 g de MOR como semilla. Esta mezcla final se mantuvo en agitación magnética a 450 rpm, durante 1 h y a temperatura ambiente.

Una vez fue obtenida la mezcla anterior que incorporó la semilla de MOR, se dio paso a la etapa de formación de los cristales empleando un horno de microondas marca Milestone Flexiwave, en el cual fue creada y desarrollada una rutina de síntesis para este material, consistente en la aplicación de una rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 180 °C, sostenida durante 1 h. Para lo anterior, la mezcla final con semilla de MOR fue distribuida en las autoclaves de teflón del horno microondas. Una vez finalizó la etapa de

formación de los cristales, se procedió a filtrar el contenido sólido que luego de múltiples lavados con agua desionizada presentó un pH menor a 9. Finalmente, la masa sólida recuperada de la filtración fue colocada en un horno de secado a 70 °C durante 24 h.



Figura 17. Esquema general de las etapas del método de síntesis de la zeolita MOR.

4.1.3 Impregnación de los metales por el método poliol

Para la obtención de los catalizadores de metales soportados se hizo uso del método de impregnación por poliol, en el cual se usó nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) como sal precursora de cobre, tricloruro de rutenio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) como sal precursora de Ru, etilenglicol (DEQ S.A. de C.V.), polivinilpirrolidona (PVP40, Sigma Aldrich), pellets de hidróxido de sodio anhidro (98% Sigma Aldrich) y los soportes de zeolita FAU y MOR, respectivamente (ver Figura 18).

El procedimiento de impregnación de los metales en los soportes se inició con la obtención de una solución coloidal con la masa de metal conducente a la carga nominal de 3% p/p de metal soportado, para su posterior impregnación mediante agitación constante y ultrasonido.

En el proceso de obtención de la solución coloidal se preparó una solución inicial de 10 ml de la mezcla NaOH-EG (0.25 M en NaOH) que luego fue adicionada con PVP40 hasta alcanzar una concentración final de 0.38M en PVP, siguiendo la metodología propuesta por Papa *et al.* [79]. El procedimiento anterior se realizó en una plancha de calentamiento y agitación ajustada en 120 °C y 500 rpm. Una vez fue completada la mezcla de los componentes anteriores, se procedió a agregar a dicha mezcla cantidades aproximadas de 118 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /g de soporte y/o 63.5 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /g de soporte. Esta solución final se mantuvo a las condiciones de temperatura y agitación mencionadas durante 1 h, convirtiéndose en la solución coloidal con la carga metálica del 3% p/p.

Luego de la obtención de la solución coloidal del paso anterior, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para luego proceder con la adición de 1-2 g de soporte FAU o MOR, manteniendo agitación constante de 500 rpm a temperatura ambiente durante 30 min. Como paso siguiente, se procedió a llevar la mezcla solución coloidal-soporte de zeolita a baño de ultrasonido durante 1 hora empleando un equipo marca Ultrasonic Cleaner modelo JPS-10A, con frecuencia ultrasónica de 40KHz, operado a temperatura ambiente.

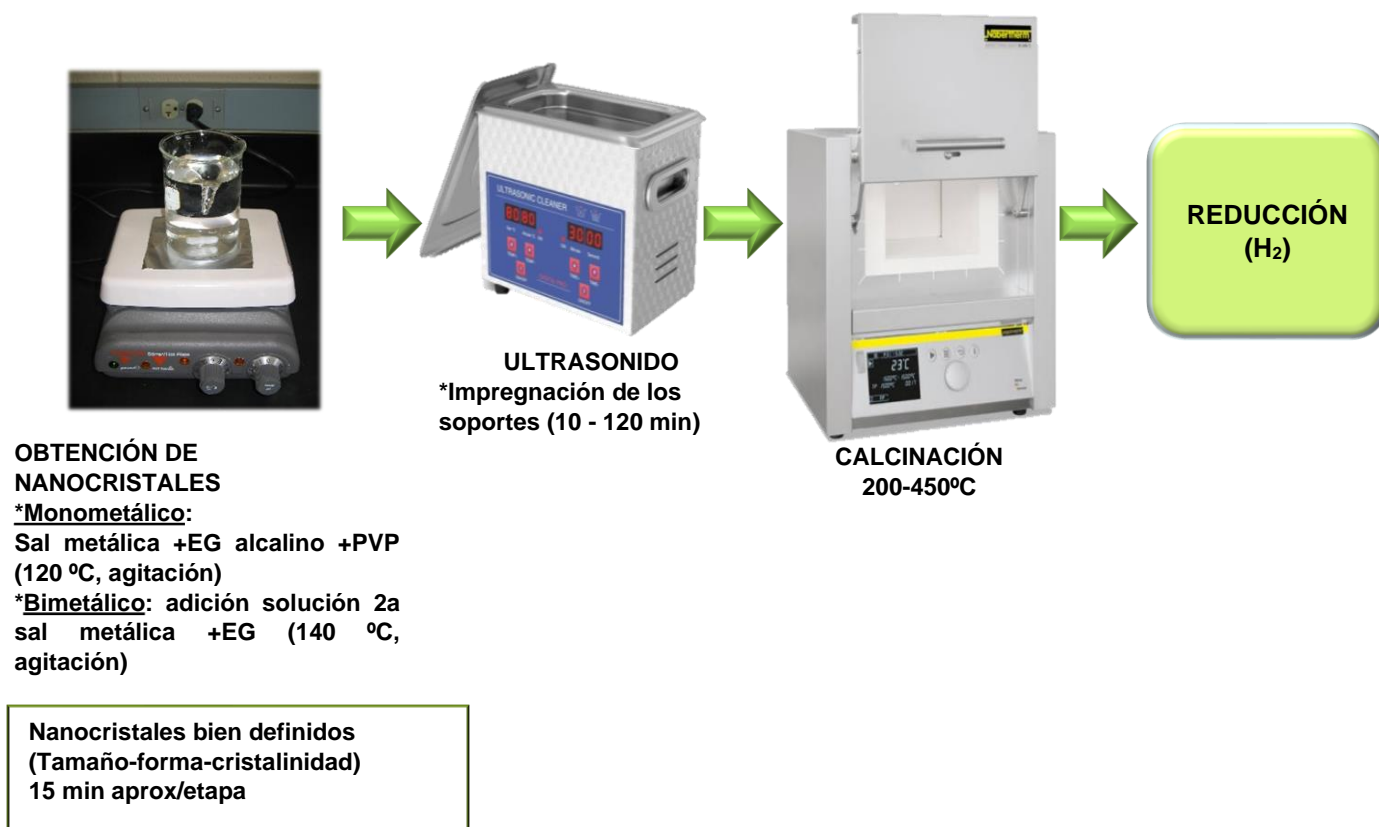


Figura 18. Etapas del método poliol.

4.1.4 Calcínación y reducción de los catalizadores

Los catalizadores de metales soportados obtenidos en solución de la etapa de impregnación por poliol fueron llevados a calcínación en un horno operado a 450 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y durante 2 h, con el fin de obtener el catalizador sólido de metal soportado libre de restos de materiales orgánicos.

Luego de la calcínación y con el fin de dejar los catalizadores en su estado más activo para las pruebas de reacción catalítica, se procedió a reducirlos en un reactor de flujo continuo aplicando un flujo de 50 ml/min de una mezcla de H₂-Ar (10% v/v H₂ – 90% v/v Ar), durante 1.5 h y con base en los resultados de TPR (Figuras 33 y

34) realizados a los catalizadores, a las temperaturas de 230 °C (para los catalizadores de Ru soportado) y 400 °C (para los catalizadores de Cu soportado).

4.1.5 Caracterización de los catalizadores de metales soportados y sus soportes

4.1.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Con el fin de llevar a cabo la identificación cualitativa de los grupos funcionales presentes en los soportes FAU, MOR y en los catalizadores de metales soportados, se procedió a hacer uso de la técnica de análisis por FT-IR, para de este modo, tener mayor certeza de que los materiales sintetizados contenían y/o conservaron los grupos funcionales deseados tras la síntesis de estos. En ese sentido, el equipo de análisis empleado fue un espectrofotómetro FT-IR Spectrum 100 Optica, llevando a cabo los análisis haciendo un barrido sobre los polvos desde 350 a 4000 cm^{-1} y utilizando una celda de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés)) con 50 exploraciones y una resolución de 4 cm^{-1} .

4.1.5.2 Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica fue usada para identificar las fases cristalinas y grado de cristalinidad presentadas por las estructuras de zeolitas FAU y MOR y de este modo, obtener una caracterización con la cual poder comprobar la síntesis de correcta de los soportes requeridos. De igual modo se procedió a realizar este análisis por XRD a algunos de los catalizadores de metales soportados, con el fin de determinar la no afectación o pérdida de las fases cristalinas de los soportes tras la etapa de impregnación de los metales por el método poliol. Estos análisis fueron llevados a cabo en un difractómetro Marca Bruker edición D2 Phaser, operado con aplicación de 25 mA como corriente de aceleración, fuente de radiación de Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å) y con un voltaje de aceleración de 35 kV, a temperatura ambiente. Para la toma de las mediciones, el equipo se programó para ejecutarlas aplicando un ángulo de barrido 2 θ partiendo de 5° hasta 50°, con un tamaño de paso de 0.020 °/min y con un tiempo de paso de 4s.

4.1.5.3 Fisisorción de nitrógeno

Para la determinación de las propiedades texturales como área superficial, tipos de porosidad, volúmenes de poro y su distribución de tamaños de poro, se hizo uso de la técnica de fisisorción de nitrógeno aplicada en primera instancia a los soportes FAU y MOR, y, por último, a los catalizadores de metales soportados.

Para la fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron sometidas a una desgasificación a 170 °C durante 2h, para posteriormente dar paso a la etapa de

adsorción del adsorbato N₂ sobre los soportes y los catalizadores de metales soportados, a una temperatura de -196 °C. Todo lo anterior fue desarrollado empleando un equipo marca Micromeritics Gemini 2360.

La información referente a las áreas superficiales y tipos de porosidad presentadas por los materiales analizados fue obtenida mediante la aplicación del método propuesto por Brunauer-Emmet-Teller (BET), mientras que para los volúmenes y distribución de tamaños de poros se hizo uso de la metodología de la Teoría Funcional de Densidad No Local (NLDFT, por sus siglas en inglés), ya que esta última teoría permite determinar la distribución de los tamaños de poros en resoluciones de nanoescala [43]; teoría que puede ser consultada con mayores detalles en Kupgan *et al.* [80]

4.1.5.4 Microscopia electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersiva (SEM – EDS)

Con el fin de identificar la morfología de superficie y la distribución de tamaños de partícula para los soportes y los catalizadores de metales soportados, así como determinar la presencia y distribución de los metales Cu y Ru sobre los soportes de zeolita se utilizó SEM-EDS. Para lo anterior, se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL de la serie JSM-6510 incorporado con un detector EDS JED-2300 y con capacidad de aplicación de un voltaje de aceleración de 0.5 kV – 30 kV. Para las mediciones fue necesario dispersar las muestras sobre cintas adhesivas de carbón.

4.1.5.5 Reducción programada por temperatura (TPR)

Previo a la etapa de reducción de los catalizadores, fue necesario llevar a cabo los análisis de TPR de los materiales con contenido metálico de Cu y Ru. Esto, con el fin de obtener información de los rangos de temperatura para los que se presentan los eventos de reducción de las especies metálicas, cuando son sometidas a un flujo reductor consistente en una mezcla H₂-Ar, a medida que se va incrementando la temperatura del sistema hasta un valor máximo fijado inicialmente.

El procedimiento anterior fue necesario para poder fijar acertadamente las condiciones de temperaturas y tiempos adecuados de reducción de los metales impregnados en los catalizadores, antes de su puesta en marcha como catalizadores en la reacción de hidrogenación de AL.

Los experimentos de TPR fueron desarrollados en un equipo Altamira Instruments, modelo AMI-EZ Instrument, operado a 110 V, 60 Hz y 20.0 A e integrado con un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés).

Los análisis por TPR emplearon una mezcla reductora consistente en 10% v/v H₂ – 90%v/v Ar y se desarrollaron bajo una rutina que incluyó un pretratamiento de las muestras aplicando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 100 °C, con paso de 25 ml/min de un flujo Ar, sostenido durante 15 min (con el fin de retirar la humedad residual de la muestra); para luego, dar inicio a la etapa de reducción de los materiales mediante el paso de un flujo de 60 ml/min de la mezcla H₂-Ar, rampa de calentamiento de 5 °C/min, hasta una temperatura máxima de 550 °C.

4.1.6 Reacciones de hidrogenación de AL

Con el fin de evaluar el desempeño catalítico de los materiales sintetizados (soportes y catalizadores de metales soportados) en la reacción de hidrogenación de AL, se empleó un sistema de reacción por lotes (Figura 19), que fue operado a las condiciones de 200 °C, agitación continua de 250 rpm, tiempos entre 1-4 h y presión autógena (4-6 bares). Condiciones fijadas luego de llevar a cabo la revisión en la literatura para reacciones similares [6,27,28,32].

En el desarrollo de las pruebas catalíticas fue necesario preparar una mezcla de reacción, consistente en 0.250 g de AL, 0.104 g de ácido fórmico (95%, Fermont), 4.650 g de agua desionizada y una carga de 150 mg de catalizador. Cabe mencionar que previo al inicio de cada ensayo de reacción y con el fin de retirar el oxígeno contenido dentro, el reactor por lotes fue purgado con un flujo de N₂.



Figura 19. Reactor por lotes empleado para la hidrogenación de AL.

4.1.7 Caracterización de los productos de la reacción de hidrogenación de AL

Para la identificación de la obtención de la GVL como producto de reacción tras la hidrogenación del AL en el reactor por lotes, se usó un equipo de cromatografía de gases marca Shimadzu modelo GC-2014, provisto con una columna SH-Rxi-5ms

(L=15 m, DI=0.25 mm, DF=0.25µm – Fase difenil dimetil polisiloxano de baja polaridad) y equipado con un detector de ionización de flama (FID, por sus siglas en inglés). Los parámetros usados para los análisis en este equipo fueron: temperatura de inyección de 300 °C, presión de 40 kPa, flujo total de N₂ como gas de arrastre de 76.4 ml/min, temperatura de la columna de 150 °C (sostenida durante 5 min), con posterior aplicación de una rampa de calentamiento de 50 °C/min hasta 260 °C (sostenida durante 1 min) y finalmente, temperatura en el detector de 280 °C.

Para los cálculos de las conversiones, selectividades y rendimientos de reacción presentados por los materiales usados en las reacciones de hidrogenación, fueron preparados estándares de AL, en concentraciones de 30000 ppm, 50000 ppm y 70000 ppm, junto con estándares de GVL en concentraciones de 10000 ppm, 50000 ppm y 70000 ppm, para llevar a cabo la obtención de las curvas de calibración de cada sustancia. Estos estándares, fueron analizados por duplicado en el cromatógrafo de gases, y permitieron obtener las áreas (e implícitamente las concentraciones) y tiempos de retención promedio para las especies AL y GVL.

Los tiempos de retención promedio encontrados para el AL y la GVL fueron 1.56 min y 1.83 min, respectivamente. Una vez fueron obtenidas las curvas de calibración y los cromatogramas de los productos de reacción (ver ANEXO A), se recurrió a las siguientes ecuaciones para calcular los valores de conversión, selectividad y rendimiento de cada experimento:

$$X_{AL}(\%) = \frac{C_{AL0} - C_{AL}}{C_{AL0}} * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

$$S_{GVL}(\%) = \frac{C_{GVL}}{C_{AL0} - C_{AL}} * 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

$$Y_{GVL}(\%) = \frac{C_{GVL}}{C_{AL0}} * 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Para las cuales se tiene que:

X_{AL}: Conversión de AL.

S_{GVL}: Selectividad hacia GVL.

Y_{GVL}: Rendimiento hacia GVL.

C_{AL0}: Concentración inicial de AL.

C_{AL}: Concentración de AL en el producto de reacción.

C_{GVL}: Concentración de GVL en el producto de reacción.

4.1.8 Manejo de residuos generados

El desarrollo de la síntesis de los materiales y su puesta en marcha en las pruebas de reacción química, implicaron la generación de residuos líquidos y/o sólidos de carácter orgánico y/o inorgánico. Por lo anterior, para sus disposiciones finales

fueron aplicados los lineamientos de clasificación, de los planes de manejo de residuos de laboratorio del departamento de manejo y control de residuos de laboratorio, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Los tipos de colectores empleados se muestran en la Figura 20.

En este sentido, los residuos generados correspondieron básicamente a soluciones inorgánicas con origen en el método hidrotérmico de las zeolitas, al igual que papel filtro, cintas medidoras de pH y guantes de protección. Así, dichos residuos fueron ubicados en los colectores finales de la siguiente manera (Tabla 1):

Tabla 1. Colectores empleados y disposición final para los residuos generados en el desarrollo del proyecto.

Colector	Sustancias dispuestas
Basura industrial	Papel impregnado con residuos peligrosos, cintas medidoras de pH, guantes de plástico y/o látex.
Tipo A	Solución salina: pH= 6-8, Soluciones de: sales inorgánicas, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, bases inorgánicas.



Figura 20. Colectores de residuos de laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas.

CAPÍTULO V

5.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.1 Síntesis de las zeolitas FAU y MOR

Como fue descrito anteriormente, las rutas seguidas para la síntesis de las zeolitas FAU y MOR, abarcaron dos metodologías.

Por una parte, la síntesis de la zeolita FAU siguió la metodología propuesta por Ramírez *et al.* [39] que en esencia se fundamenta en el método de síntesis hidrotérmico empleado en la obtención de materiales como las zeolitas.

Mientras que la obtención de la zeolita MOR se desarrolló bajo la metodología propuesta por Cruz Herbert *et al.* [43], en la cual se incorporó para la etapa de cristalización del gel precursor de síntesis del método tradicional hidrotérmico, un horno de microondas, que, al igual que como fue obtenido por Cruz Herbert *et al.* [43], permitió obtener los cristales de este material en un tiempo 1 h, con la ventaja adicional de disminución de los requerimientos de energía en este procedimiento.

Las metodologías propuestas por Ramírez *et al.*[39] y Cruz Herbert *et al.*[43] para la síntesis de FAU y MOR respectivamente condujeron a la obtención de ambas fases cristalinas de las zeolitas deseadas como se describe.

5.1.2 Caracterización de las zeolitas FAU y MOR

5.1.2.1 Análisis de XRD

La Figura 21 muestra los difractogramas obtenidos para la zeolita FAU (sintetizada a 100 °C, durante 8 h empleando un horno por convección), al igual que de los catalizadores de metales soportados al 3% p/p de Cu y Ru (3%Cu-FAU; 3%Ru-FAU), respectivamente, y que fueron obtenidos por medio del método de impregnación por poliol usando las sales precursoras de estos metales $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y RuCl_3 . También, se muestran las fases teóricas correspondientes a la zeolita FAU de acuerdo con la carta JCPDS 039-1380 [81], que son representadas por las barras.

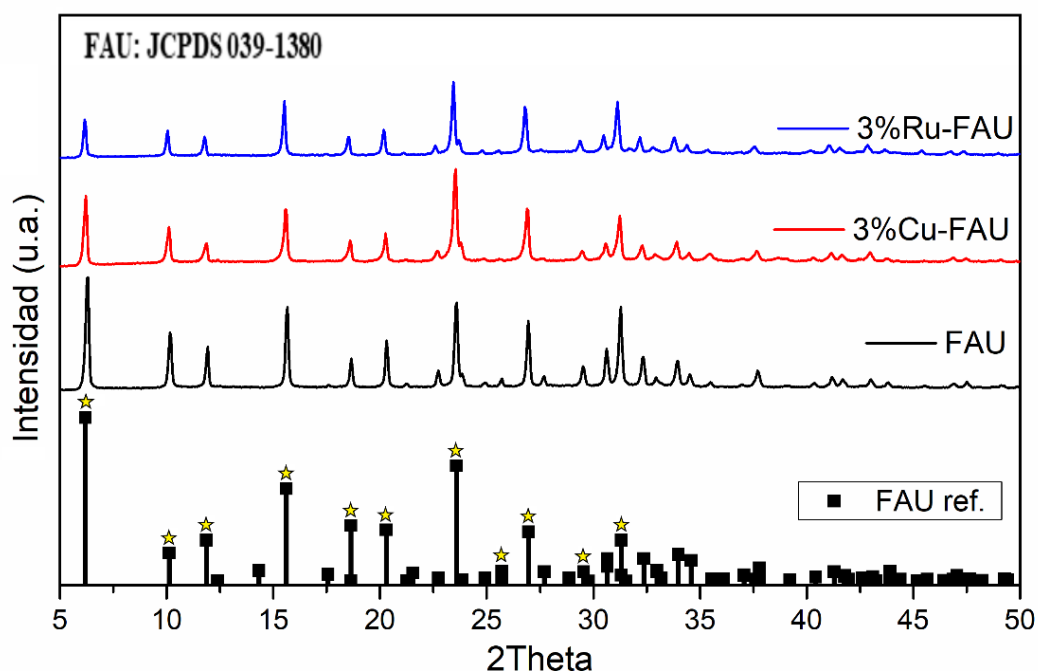


Figura 21. Difractogramas para los materiales FAU, 3%Cu-FAU y 3%Ru-FAU.

Además, en la Figura 21 puede observarse los valores obtenidos para los ángulos de difracción característicos tras el análisis por XRD en el intervalo $2\Theta = 5-50^\circ$ fueron en promedio los siguientes: 6.19° , 15.61° , 20.30° , 23.58° , 31.31° , para todos los materiales. Resultados que corresponden tanto para el soporte FAU, como para los catalizadores de metales soportados con Cu y Ru al 3% p/p sobre este mismo soporte, a los picos característicos para el material tipo FAU teórico [77,78]. La ausencia de los picos característicos de las especies metálicas Cu o Ru en el soporte FAU, pudo deberse presumiblemente a la alta dispersión de estas especies sobre el soporte, como fue reportado por Zhang *et al.* [83].

Lo anterior, hace notar que en primera instancia el método de síntesis seguido para la obtención de la zeolita FAU fue exitoso con base en lo reportado por Ramírez *et al.* [39]. Por otra parte, también se puede observar que la incorporación de las especies metálicas Cu y Ru no modifican la estructura cristalina de las fases del soporte (no desaparición de ningún pico característico), excepto en que se presenta una leve disminución de la intensidad de algunos picos, lo cual probablemente pueda ser atribuido de manera cualitativa a la presencia en sí, de la especie metálica en el soporte. Estos resultados coinciden con los reportados por Pérez Bustos *et al.* [84], donde se muestra un comportamiento similar al incluir especies metálicas en la muestra.

Por otro lado, se hizo uso del software OriginPro 9.0® para llevar a cabo la determinación de las cristalinidades relativas y tamaños promedio de cristalito de los materiales sintetizados. El procedimiento seguido para estos cálculos se basó en la determinación del cociente entre el área de los picos asociados a la fase cristalina del material analizado y el área total que incluye a todas las fases presentes (incluyendo las no cristalinas). Lo anterior responde a lo mostrado en la Ecuación 7:

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{\text{Área de los picos cristalinos}}{\text{Área total de los picos (cristalinos+amorfos)}} * 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

De este modo, las cristalinidades relativas obtenidas para los materiales FAU, 3%Cu-FAU y 3%Ru-FAU fueron 67%, 66% y 62% respectivamente; valores que están dentro de los encontrados por otros investigadores [85].

Los anteriores valores de cristalinidad relativas hacen notar que la incorporación de las especies metálicas por el método de impregnación por poliol, disminuyen levemente la cristalinidad del soporte y, por tanto, podrían estar relacionados con la obtención de picos con menor intensidad en los difractogramas de los catalizadores de metales soportados en comparación con el del soporte puro.

Para la determinación de los tamaños promedio de cristalito, se hizo uso de la ecuación de Scherrer (Ecuación 8), la cual, relaciona el cálculo del tamaño promedio de cristalito, con la intensidad del pico característico y el ancho de este [39]. Así, los valores encontrados para los materiales FAU, 3%Cu-FAU y 3%Ru-FAU fueron 44.4 nm, 38.9 nm y 44.3 nm respectivamente, los cuales caen en los rangos reportados por otros investigadores [85]. Estos resultados, al igual que los hallados para las cristalinidades relativas, también permiten notar que la incorporación de las especies metálicas influye levemente en la modificación de la estructura del soporte y, por ende, en la obtención de un difractograma con variaciones en las intensidades de los picos, en comparación a la zeolita FAU pura.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación 8}$$

Para la que se tiene que:

D: Tamaño de cristalito (nm).

K: Constante de Scherrer.

λ : Longitud de onda del rayo X.

β : Ancho de pico a la altura media.

θ : Posición del pico (en radianes).

En el caso de la zeolita MOR, la Figura 22 muestra los difractogramas obtenidos para la zeolita MOR (sintetizada a 180 °C, durante 1 h empleando un horno de microondas), al igual que de los catalizadores de metales soportados al 3% p/p de Cu y Ru (3%Cu-MOR; 3%Ru-MOR), respectivamente, y que fueron obtenidos por medio del método de impregnación por poliol usando las sales precursoras de estos metales $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y RuCl_3 . También, se muestran las fases teóricas correspondientes a la zeolita MOR de acuerdo con la carta JCPDS 029-1257[86], que son representadas por barras.

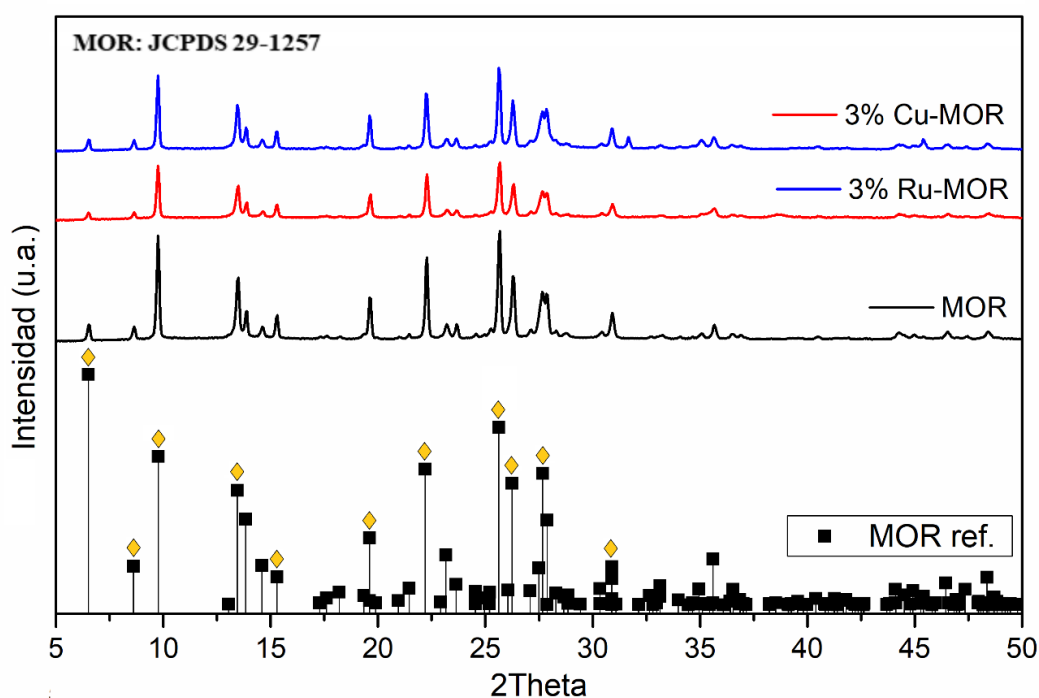


Figura 22. Difractogramas para los materiales MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR.

En la Figura 22, se puede observar que los materiales identificados como MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR, presentaron los picos característicos del material teórico tipo MOR [77,82]. Es decir, los valores obtenidos para los ángulos de difracción característicos tras el análisis por XRD en el rango $2\theta = 5-50^\circ$ fueron en promedio los siguientes: 9.75° , 19.60° , 22.28° , 25.67° y 27.64° , para estos materiales.

Por otra parte, en relación con la detección de los metales Cu o Ru mediante este análisis, de manera semejante a lo encontrado para los materiales basados en FAU, tampoco fueron detectados los picos característicos para estos elementos, lo cual hace pensar que también alcanzaron presumiblemente una alta dispersión en superficie [83].

De estos resultados se observa que el método de síntesis seguido para la obtención de la zeolita MOR fue exitoso con base en lo reportado por Cruz Herbert *et al.* [43]. También, se puede observar que la deposición de los metales Cu y Ru sobre la MOR, no interfirió modificando la estructura cristalina de las fases del soporte (tampoco se presentó la desaparición de algún pico característico). Similar a lo que ocurrió con FAU, puede observarse una disminución en la intensidad de algunos picos característicos, fenómeno que cualitativamente también es atribuido a la presencia de cada una de las especies metálicas sobre el soporte MOR.

Siguiendo el mismo procedimiento empleado con el software OriginPro 9.0® para los materiales basados en FAU, se obtuvo que las cristalinidades relativas obtenidas para los materiales MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR fueron 58%, 47% y 52% respectivamente; valores que están dentro de los encontrados por otros investigadores [85].

Tales valores de cristalinidad relativos muestran que la deposición en superficie del soporte MOR de los metales Cu y Ru empleando el método de impregnación por poliol, disminuyen la cristalinidad del soporte puro y, por tanto, podrían relacionarse con la obtención de materiales impregnados con picos de menor intensidad en sus respectivos difractogramas. En este sentido, de los estudios realizados por Sakizci & Özgül [88], encontró que probablemente esta disminución en la intensidad de algunos de los picos del difractograma, podría estar relacionada con el fenómeno de variaciones en la composición del material tras el intercambio iónico generado por la introducción de las especies metálicas, y que asimismo podrían conducir a la generación de Al extra-estructura [88].

También, otra posible explicación para la influencia del método de impregnación por poliol, como un proceso que afecta la cristalinidad del soporte MOR, podría estar relacionado con la corta duración (1 h) de la etapa de cristalización conforme al método hidrotérmico asistido con microondas seguido en este estudio. Esto es, debido al corto tiempo destinado para el crecimiento de los cristales, se logró una baja nucleación (baja cristalinidad) del soporte MOR, por lo cual, este material quedó predispuesto a presentar poca estabilidad al ser expuesto a las condiciones alcalinas propias del método de impregnación por poliol empleado en este estudio [89].

El cálculo de los tamaños promedio de cristalito para los materiales basados en MOR, también hizo uso de la ecuación de Scherrer, en conjunto con el software OriginPro 9.0®. Los valores encontrados para los tamaños de cristalito promedio de los materiales MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR fueron 43.4 nm, 15.8 nm y 42.8 nm respectivamente, los cuales caen en los rangos hallados por otros

investigadores[85]. Estos resultados para los tamaños de cristalito promedio permiten observar una tendencia de disminución de esta variable cuando es introducida la especie metálica, lo cual puede estar relacionado con una posible lixiviación de parte del Al de la estructura, como fue reportado por (Sakizci & Özgül, 2015) [88].

5.1.2.2 Análisis FT-IR

Las Figuras 23 y 24, muestran los resultados para el análisis FT-IR realizados a las muestras basadas en los soportes FAU y MOR, respectivamente.

De la Figura 23 se observan las bandas características para la zeolita FAU y los catalizadores de metales soportados 3%Cu-FAU y 3%RuMOR. Las bandas identificadas corresponden como sigue: a 569 cm^{-1} se presenta la vibración del enlace Si-O-Al de los bloques octaédricos, a 670 cm^{-1} hace presencia la vibración de estiramiento asimétrico del tetraedro SiO_4 , mientras que para valores próximos a 741 cm^{-1} se muestran las vibraciones de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al. Por otra parte, a 970 cm^{-1} aparecen las bandas de estiramiento asimétrico relacionadas con los enlaces Si-O y Al-O. La banda a 1360 cm^{-1} es característica de la vibración del enlace Al-OH. Finalmente, la presencia de los grupos -OH producto de agua fisisorbida y sus características vibraciones flexión y estiramiento, son observadas a los 1640 cm^{-1} y 3405 cm^{-1} , respectivamente [78,84,85].

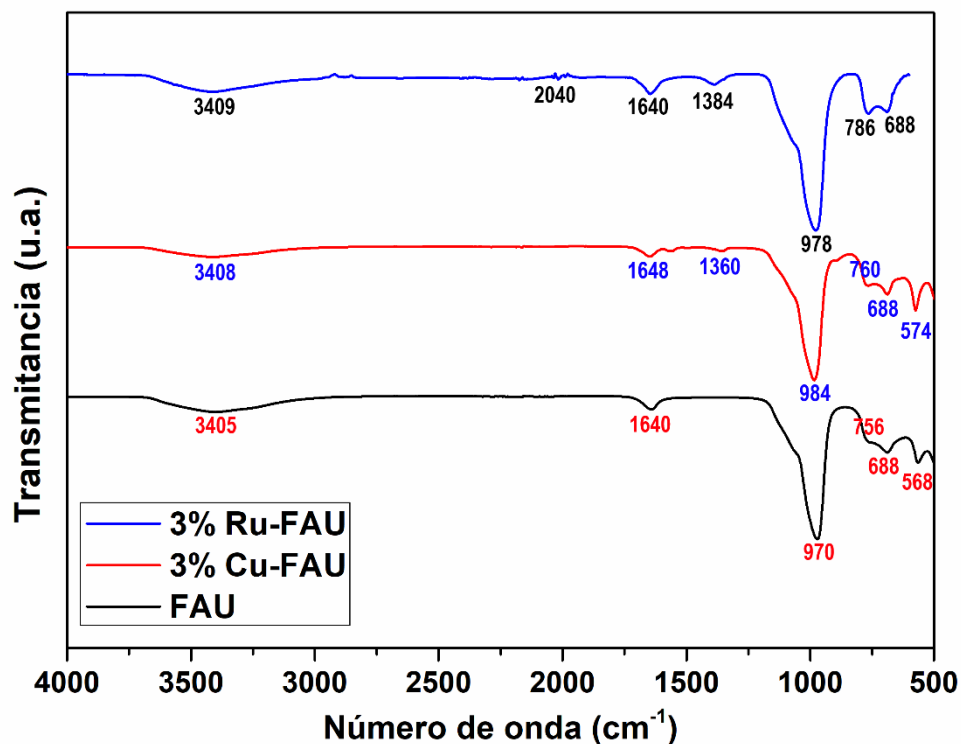


Figura 23. Espectro FT-IR para los materiales FAU, 3%Cu-FAU y 3%Ru-FAU.

Por otro lado, de la Figura 24 se observan igualmente las bandas características para la zeolita MOR y los materiales soportados 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR. De esta manera, fue posible identificar lo siguiente: a 547 cm^{-1} , se presenta la banda correspondiente a la vibración de enlace O-T-O (donde T puede ser la especie Al o Si), por otro lado, a 786 y 1024 cm^{-1} , se presentan los estiramientos simétrico y asimétrico del enlace T-O-T, respectivamente. Mientras que para los valores respectivos de 1640 y 3420 cm^{-1} se observan las bandas de los grupos -OH relacionados con la presencia de agua fisisorbida y sus características vibraciones flexión y estiramiento [83,86,87].

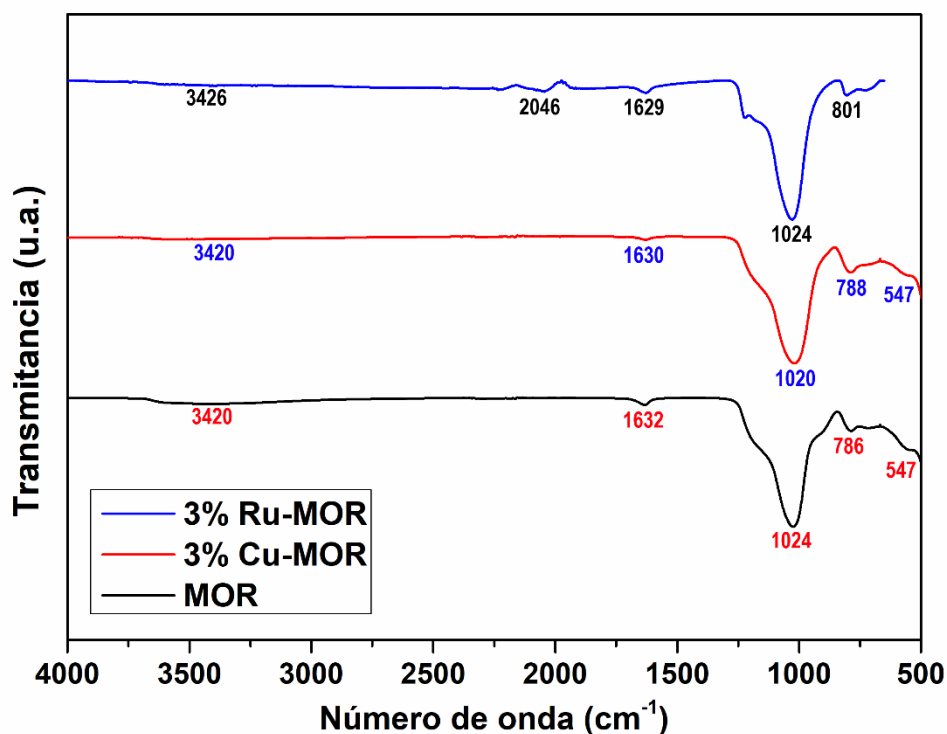


Figura 24. Espectro FT-IR para los materiales MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR.

En relación con la presencia del metal soportado en el material, la técnica no es contundente mostrando una banda característica para el metal Cu. Sin embargo, para valores comprendidos entre aproximadamente 688 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , se observan leves diferencias entre las bandas del soporte puro e impregnado con metal y que podrían ser debidas a la presencia de este último en la superficie. Algo similar fue encontrado por Sakizci & Özgül [88], quienes afirmaron que en la región comprendida entre 600 a 800 cm^{-1} , se presentan las vibraciones de los cationes intercambiados.

Por último, la identificación de la presencia del metal Ru fue posible por medio de la técnica FT-IR para ambos materiales impregnados con este. Esto es, de las Figuras 23 y 24 se observa la presencia de una banda a los 2040 cm^{-1} (caso del material 3%Ru-FAU) y 2046 cm^{-1} (caso del material 3%Ru-MOR), las cuales pueden atribuirse a especies de CO (contenidas en el aire circundante del laboratorio de análisis) enlazadas al metal Ru presente en los soportes, y que concuerda con lo hallado por Mazzieri *et al.* [94].

5.1.2.3 Fisisorción de N₂

A continuación, en la Tabla 2 se muestra el resumen de los resultados generales obtenidos para los materiales sintetizados y analizados por medio del análisis de fisisorción de N₂:

Tabla 2. Resumen de los resultados obtenidos del análisis de fisisorción de N₂.

Catalizador	¹ Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)	² Volumen de microporo (cm ³ /g)	Área de microporo (m ² /g)
FAU	326.90	18.61x10 ⁻²	2.28	14.41x10 ⁻²	292.30
3%Ru-FAU	411.06	25.75x10 ⁻²	2.51	20.33x10 ⁻²	369.68
3%Cu-FAU	448.24	23.81x10 ⁻²	2.12	20.40x10 ⁻²	417.11
MOR	312.19	16.78x10 ⁻²	2.15	15.57x10 ⁻²	299.27
3%Ru-MOR	121.95	8.12x10 ⁻²	2.66	6.01x10 ⁻²	115.30
3%Cu-MOR	0.87	7.1x10 ⁻³	32.31	7x10 ⁻⁴	1.31

¹ Método BET.

² Método t-plot.

La Figura 25 muestra las isotermas de adsorción-desorción para los materiales FAU, 3%Cu-FAU y 3%Ru-FAU, junto con sus distribuciones de tamaños de poro. De estos resultados se puede observar que todos los materiales presentan una forma de isoterma tipo IV, además de un lazo de histéresis con forma tipo H4 para el rango de presiones relativas aproximadamente entre $0.05 < p/p^0 < 0.95$, asociado a la presencia de poros estrechos en forma de hendidura [95], lo que los ubica como materiales mesoporosos [47,68][39]. Sin embargo, también se debe mencionar que estos materiales presentan microporosidad típica de las zeolitas en su estructura, lo cual es corroborado por el llenado de la monocapa para presiones relativas $p/p^0 < 0.05$, por los gráficos de distribución de poro obtenidos y por los resultados de área de microporos que se muestran en la Tabla 2.

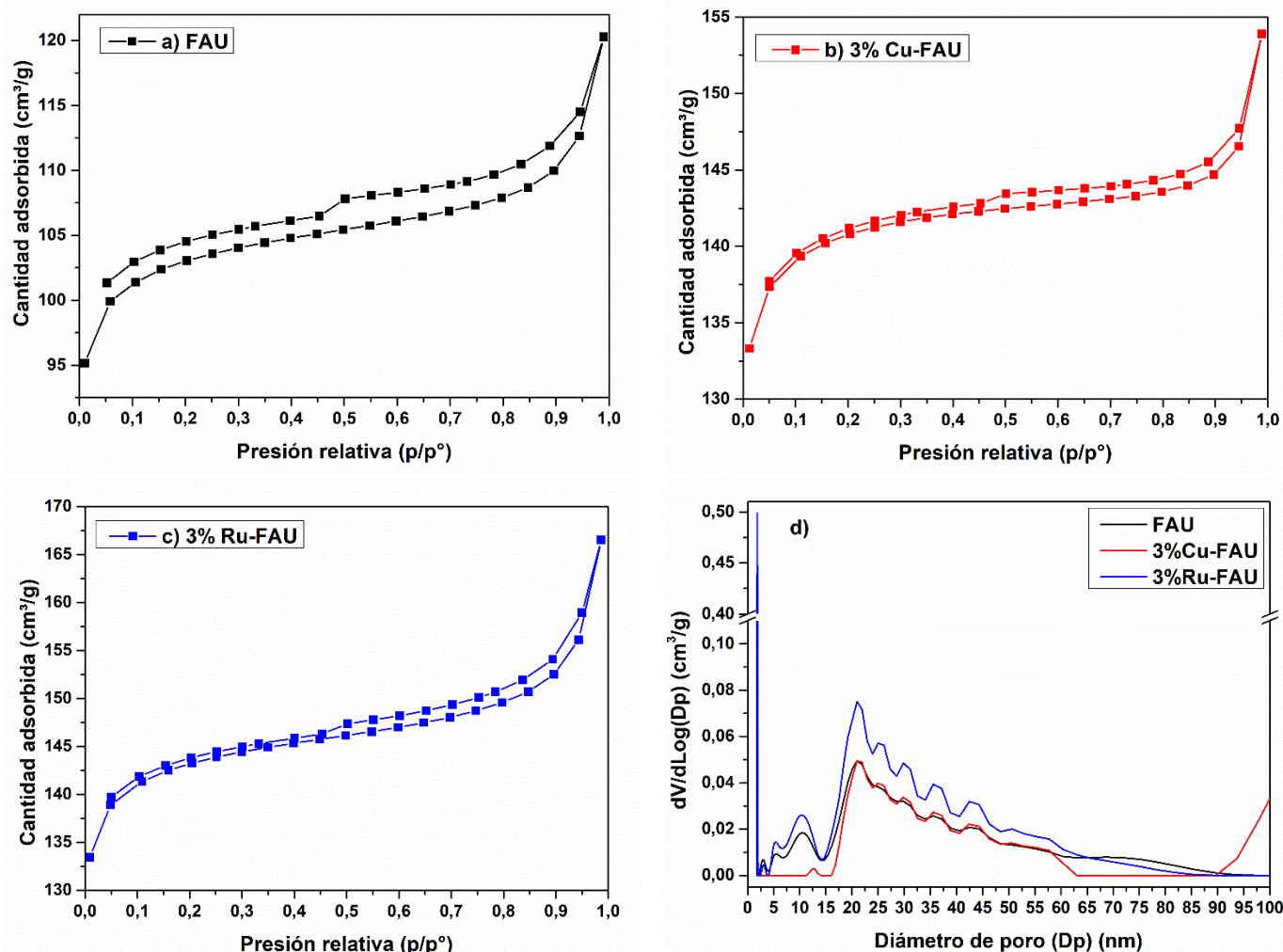


Figura 25. Isothermas de adsorción-desorción para las muestras: a) FAU; b) 3%Cu-FAU; c) 3%Ru-FAU. d) Distribución de tamaños de poro para las muestras FAU, 3%Cu-FAU y 3%Ru-FAU.

Respecto a las áreas superficiales BET encontradas y que son mostradas en la Tabla 2, se observa que estos materiales presentan valores para esta variable, que los ubica como materiales con alta disponibilidad de superficie sobre la cual llevar a cabo reacciones químicas. Del mismo modo, se observa la ocurrencia de un fenómeno de aumento en el área superficial del soporte FAU tras la incorporación de las especies metálicas de Cu y Ru; siendo un poco mayor para el caso del metal Cu. Lo anterior, puede estar relacionado con el fenómeno de aumento en los volúmenes de poro, como se reporta en la Tabla 2, o también, con la ganancia de múltiples áreas superficiales propias de las especies metálicas depositadas, que podrían ofrecer puntos o zonas activas en términos de reacciones químicas.

Por otro lado, con base en la Figura 26 se puede observar que los materiales MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR, presentan también isothermas tipo IV con lazos de histéresis tipo H4 más notorios que los mostrados para los materiales basados en

FAU, para el rango de presiones relativas aproximadamente entre $0.05 < p/p^0 < 1.0$, lo cual los ubica dentro de la categoría de materiales mesoporosos [47,68], pero que también están constituidos por microporosidad tal como se observa en los gráficos de distribución de tamaños de poro para estos materiales, además, de los resultados de reportados en la Tabla 2 para la misma propiedad. Otra particularidad que puede observarse de la Figura 26, es una posible asociación de las isoterma tipo IV y tipo II, para el material 3%Cu-MOR, por lo cual, además de los niveles morfológicos previamente mencionados, también podría presentar no porosidad y/o macroporosidad [75].

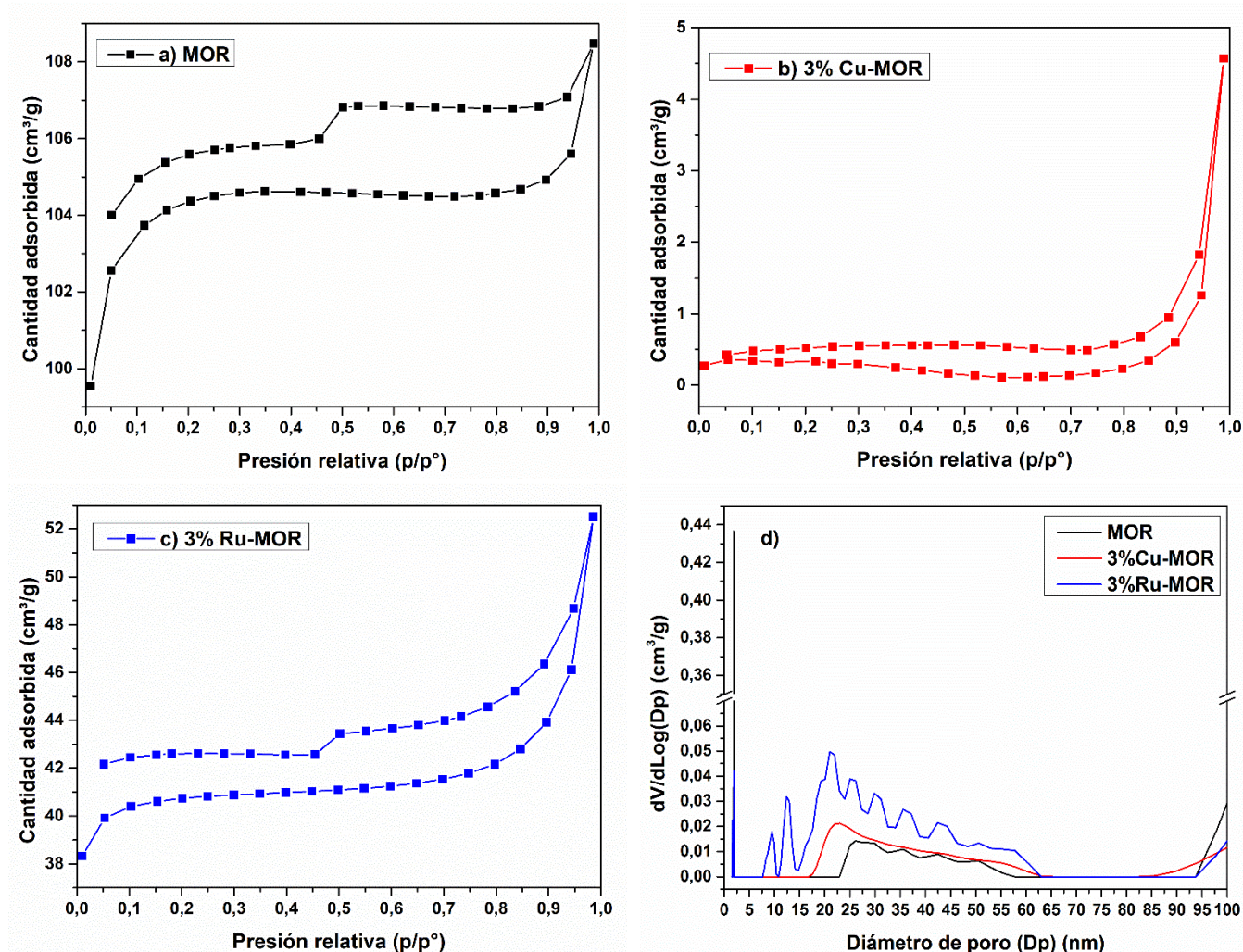


Figura 26. Isothermas de adsorción-desorción para los materiales: a) MOR; b) 3%Cu-MOR; c) 3%Ru-MOR. d) Distribución de tamaños de poro para las muestras MOR, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR.

De acuerdo con los valores reportados en la Tabla 2 para las áreas superficiales BET de los materiales basados en MOR, se observa que el soporte MOR puro reporta un valor similar de área superficial al presentado por el soporte tipo FAU, por lo que, en términos de aplicaciones como catalizadores en reacciones químicas catalíticas, estarían en capacidad de ofrecer áreas de reacción similares. Sin

embargo, se observa que para los catalizadores de metales soportados en MOR (3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR), en lugar de registrar un aumento del área superficial del soporte tras la impregnación de los metales Cu y Ru, se observa una disminución de más del 60% de esta; siendo más drástica en el caso de la impregnación del metal Cu, para el cual se registró una disminución de más del 99% del área inicial del soporte MOR.

Lo anterior, hace pensar que el método de impregnación por poliol empleado para la deposición de los metales Cu y Ru sobre el soporte MOR, tiene una influencia en la modificación del soporte, toda vez que, afecta su morfología y/o cristalinidad de estructura (de la Tabla 2, se observa una disminución fuerte en los volúmenes de poro cuando se introducen los metales), comportamiento que también se soportaría, en los resultados encontrados previamente en los análisis XRD y tamaños de cristalito hallados para estos materiales.

5.1.2.4 Análisis SEM-EDS

El conocimiento de la morfología y composición de superficie de los materiales sintetizados fue posible por medio de las técnicas de análisis SEM-EDS. Mientras que, para efectos de conocer la distribución de tamaños de partícula de estos materiales, se empleó el programa de procesamiento de imágenes digital y de acceso abierto al público, ImajeJ®.

Así, la Figura 27 presentan las micrografías de superficie para los materiales basados en FAU. La distribución de tamaños de partícula para el soporte FAU (que fueron obtenidos con ayuda del programa ImageJ®), se muestra en la Figura 28.

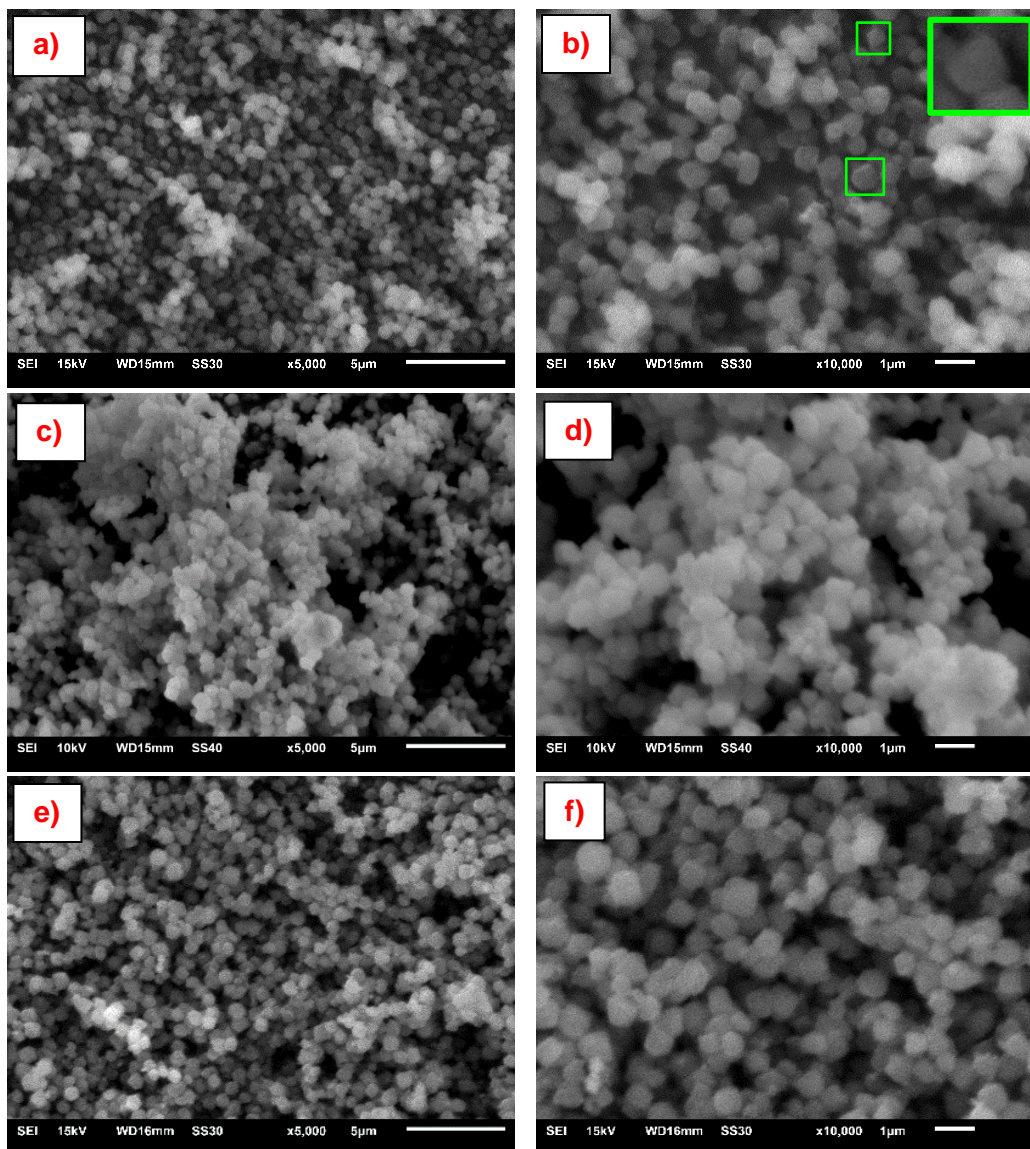


Figura 27. Micrografías SEM para los materiales basados en FAU. a-b) FAU; c-d) 3%Cu-FAU; e-f) 3%Ru-FAU.

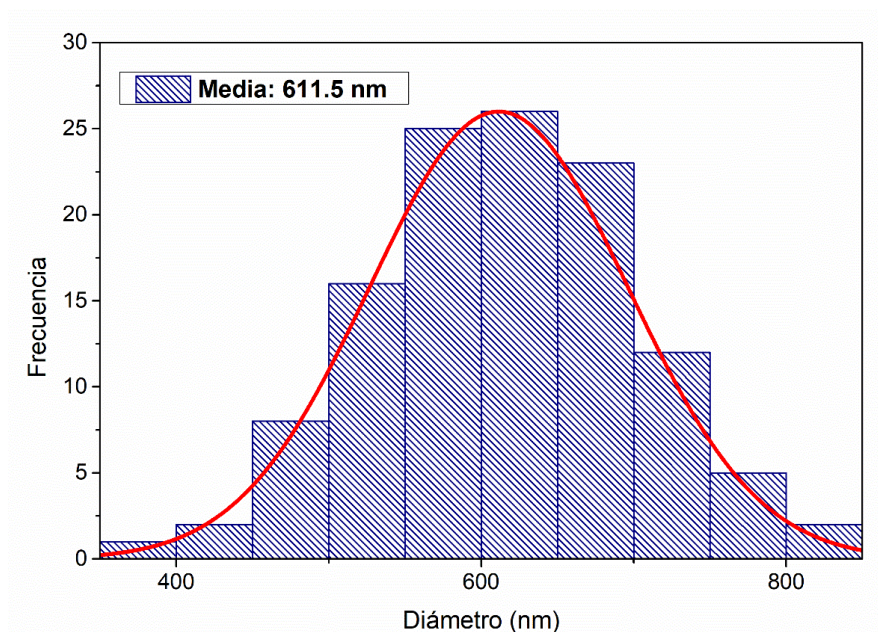


Figura 28. Distribución de tamaños de partícula para el soporte FAU.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 27, se observa que fue obtenida la morfología característica de la zeolita FAU correspondiente a octaedros [53,90], la cual presentó una distribución de tamaños promedio de partícula de 611.5 nm, en el intervalo tamaños entre los 400-800 nm (Figura 28), valor que cae dentro del rango reportado por Ramírez *et al.* [39].

Adicionalmente, la Figura 27 permite confirmar que el soporte FAU no sufre una modificación apreciable en su morfología tras la incorporación de los metales Cu y Ru sobre este; lo cual estaría en concordancia con los resultados de XRD donde no se aprecia alguna modificación de la estructura del soporte, confirmando que el método poliol respeta la integridad cristalina de la FAU.

Por otra parte, los materiales basados en MOR, presentaron la morfología ortorrómbica característica para este material y que está representada en una morfología de placa ovalada o bien llamada “hojuela de maíz” [53,73,91], y que puede verse en la Figura 29.

Así, la influencia de las incorporaciones de los metales Cu y Ru en el soporte MOR, son mostradas en las Figuras 29c, 29d y 29e, 29f, respectivamente. En el caso de las Figuras 29c y 29d, se observa que tras la impregnación del Cu en el soporte MOR, se presenta una modificación en la morfología de superficie, la cual se manifiesta en el colapso parcial de las estructuras en forma de hojuela de maíz del soporte puro, para incorporar partículas en formas de agujas con tamaños de más de 5 μm (disminución del área superficial), además de otras formas no muy definidas; fenómeno que estaría relacionado con un evento de aglomeración

producto de la interacción de la zeolita con los componentes del método de impregnación; que finalmente, también se justificarían en los resultados reportados en el análisis de fisisorción de N_2 de este material.

Por su parte, en el caso del material impregnado con Ru (Figuras 29e y 29f), también se observa una modificación de la morfología de superficie, la cual puede ser corroborada cuantitativamente, en los resultados de fisisorción de N_2 hallados para este material.

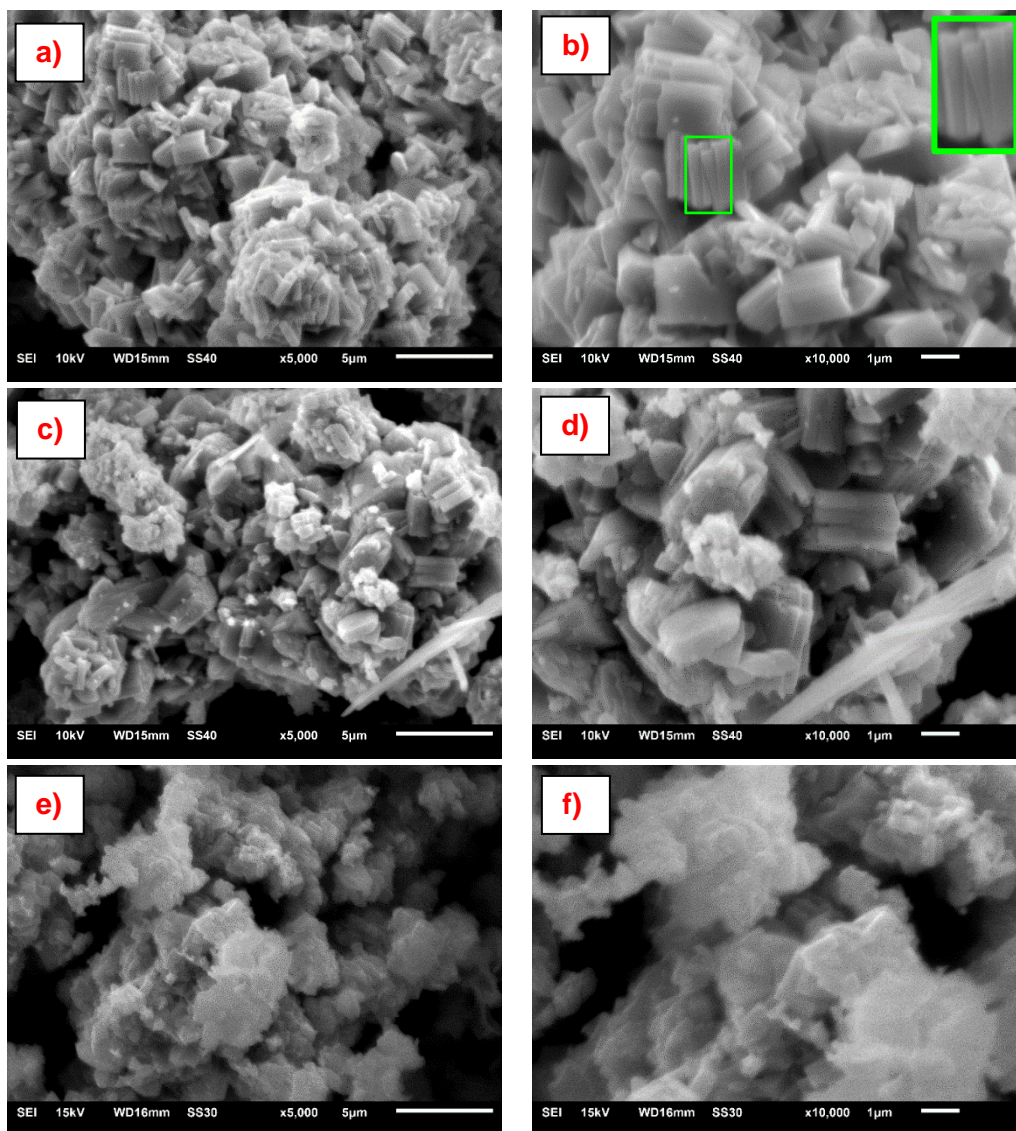


Figura 29. Micrografías SEM para los materiales basados en MOR. a-b)MOR; c-d)3%Cu-MOR; e-f)3%Ru-MOR.

Por otra parte, en relación con el tamaño promedio de partículas presentado para el soporte MOR, se tiene que presentó una distribución de tamaños promedio de partícula de 95.4 nm, en el intervalo tamaños entre los 70 - 130 nm (Figura 30), valor

que está dentro del rango de valores reportados por Cruz Herbert *et al.* [43] para el mismo parámetro, quien obtuvo partículas con un diámetro de partícula promedio menores a 165 nm.

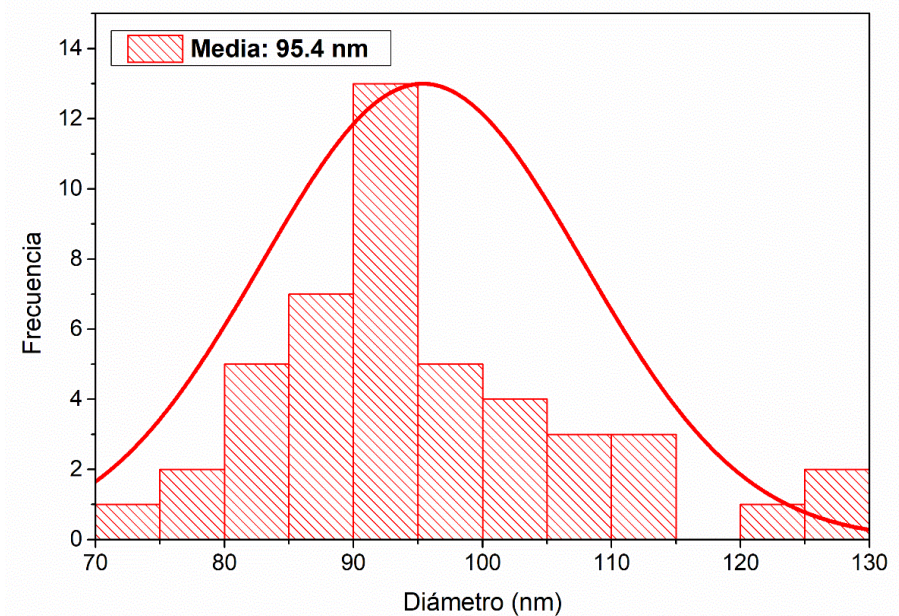


Figura 30. Distribución de tamaños de partícula para el soporte MOR.

Finalmente, con el fin de conocer los porcentajes de los metales Cu y Ru presentes en la superficie de los soportes FAU y MOR luego de ser impregnados usando el método de impregnación por poliol, se procedió a realizar los análisis SEM-EDS de los materiales. Los resultados de este análisis se muestran en las Figuras 31 y 32.

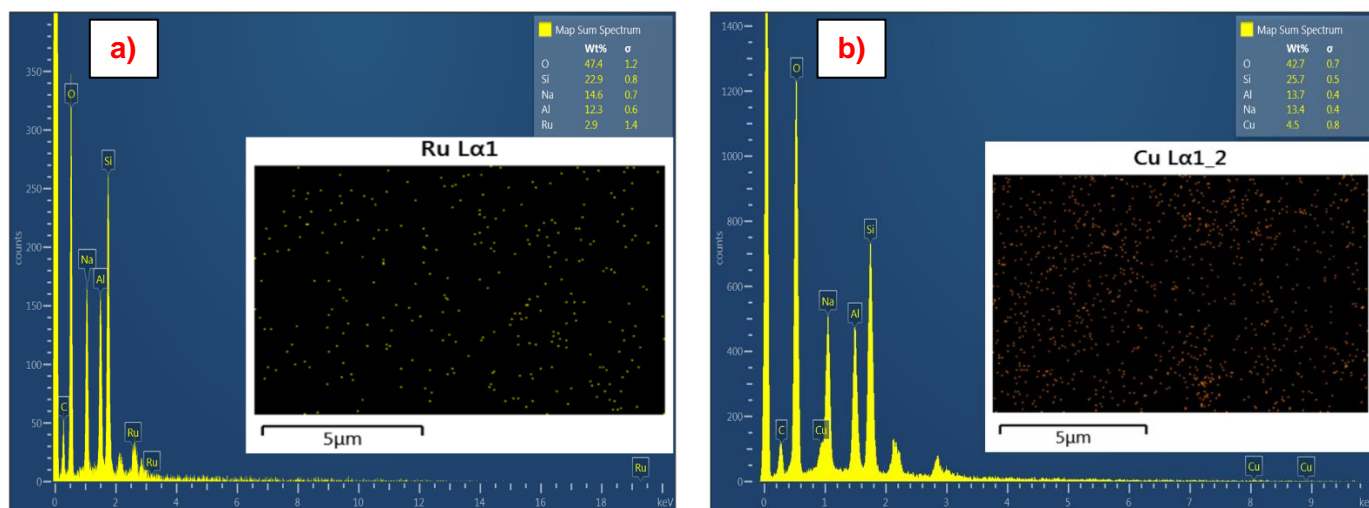


Figura 31. Resultados de composición análisis SEM-EDS. a) 3%Ru-FAU; b) 3%Cu-FAU.

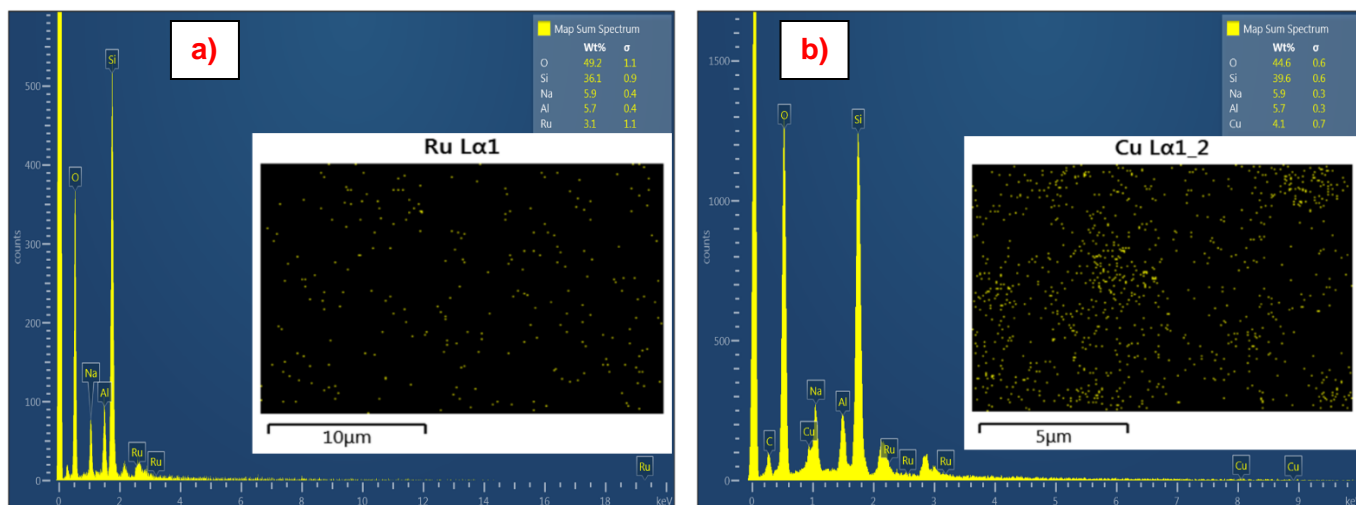


Figura 32. Resultados de composición análisis SEM-EDS. a) 3%Ru-MOR; b) 3%Cu-MOR.

De las Figuras 31 y 32 se observa que fue posible obtener los valores 2.9%Ru-FAU y 3.1%Ru-MOR, muy próximos al nominal del 3% deseado para cada especie metálica Ru en cada uno de los soportes empleados; razón por la cual, se puede decir que el método de impregnación empleado resultó ser satisfactorio con este metal. También, es posible apreciar una buena distribución de las partículas metálicas en el soporte, lo cual apoya la hipótesis del método de impregnación propuesto.

Sin embargo, en el caso de los valores hallados para los porcentajes de Cu en los soportes, se obtuvieron valores algo mayores a los nominales del 3% (4.5%Cu-FAU y 4.1%Cu-MOR), lo cual pudo estar relacionado con que el tiempo dedicado a la etapa de impregnación por ultrasonido, no fue lo suficientemente grande como para permitir una mejor dispersión del metal en la superficie de los soportes. Esto puede observarse en los recuadros internos de las Figuras 31 y 32, respectivamente.

5.1.2.5 Análisis TPR

En este análisis se utilizaron muestras previamente calcinadas a 450 °C en aire, durante 2 h.

A través de esta prueba se buscaba la identificación de los rangos de las temperaturas para las cuales se alcanza la reducción de los metales Cu y Ru soportados en las zeolitas. De este modo, se hacía posible definir las temperaturas adecuadas para realizar las reducciones de estos materiales previo a la puesta en marcha como catalizadores en la reacción de hidrogenación de AL. Con base en lo anterior, se procedió a realizar el análisis por TPR, a los materiales 3%Cu-FAU, 3%Ru-FAU, 3%Cu-MOR y 3%Ru-MOR.

Las Figuras 33 y 34 muestran los resultados de los consumos de H_2 en función del aumento de la temperatura (análisis TPR), para los materiales mencionados. Es importante mencionar que los tiempos para los que se alcanzaron las reducciones de los materiales analizados, fueron en promedio de 1 h.

De la Figura 33a, se observan dos eventos principales de consumo de H_2 , los cuales están relacionados con los cambios en los estados de oxidación del metal Cu, el cual pasa de un estado de oxidación Cu^{2+} a Cu^{1+} (primer evento a aproximadamente 250 °C), para luego cambiar su estado de oxidación de Cu^{1+} a Cu^0 (segundo evento a aproximadamente 390 °C) lo cual está en concordancia con lo reportado por Urquieta-González *et al.* [98] y Kim *et al.* [99]. También, puede observarse un evento pequeño de consumo de H_2 cuando se está llegando a la temperatura máxima de 550 °C fijado para el análisis, el cual puede estar relacionado con la reducción de especies catiónicas de Cu ligadas fuertemente a la estructura, como fue reportado por Urquieta-González *et al.* [98].

En el caso de la Figura 33b, se observa un solo pico principal de reducción, el cual es atribuido a la reducción completa de la especie Cu^{2+} (del CuO), directamente hacia Cu^0 , como fue reportado por Hoang *et al.* [100]. En este sentido, la ausencia de picos de reducción a más altas temperaturas se puede explicar en términos de la ausencia de especies oxidadas fuertemente quimisorbidas sobre la superficie del soporte[101].

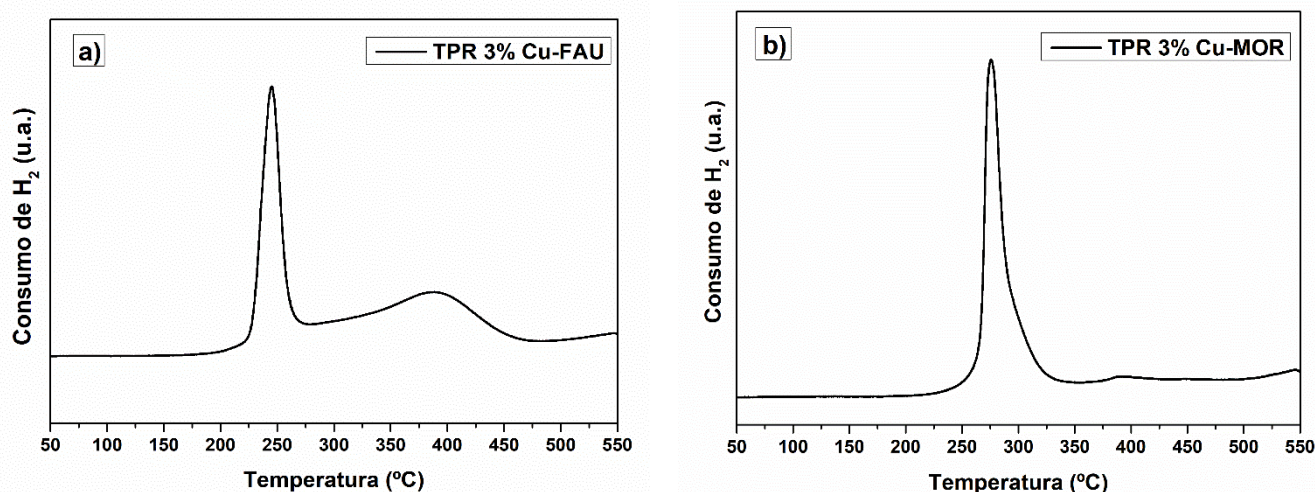


Figura 33. Análisis TPR para los catalizadores de metal soportado. a) 3%Cu-FAU; b) 3%Cu-MOR.

Por otra parte, en el caso del análisis TPR de los materiales 3%Ru-FAU, 3%Ru-MOR (Figura 34), se observa que el material 3%Ru-FAU (Figura 34a), presentó un evento principal de consumo de H_2 en el rango de temperaturas aproximadas entre 125 – 230 °C, con presencia de dos picos internos que pueden atribuirse a la

presencia de distintas especies de Ru en la superficie del soporte (RuO_x), pero que en últimas pueden corresponder principalmente al fenómeno de reducción de RuO_2 hasta Ru^0 , como fue reportado por Betancourt *et al.* [102]. Un comportamiento similar se obtuvo para el material 3%Ru-MOR (Figura 33b), solo que, en este caso, el fenómeno de reducción abarcó el rango de temperaturas entre 120 – 180 °C aproximadamente.

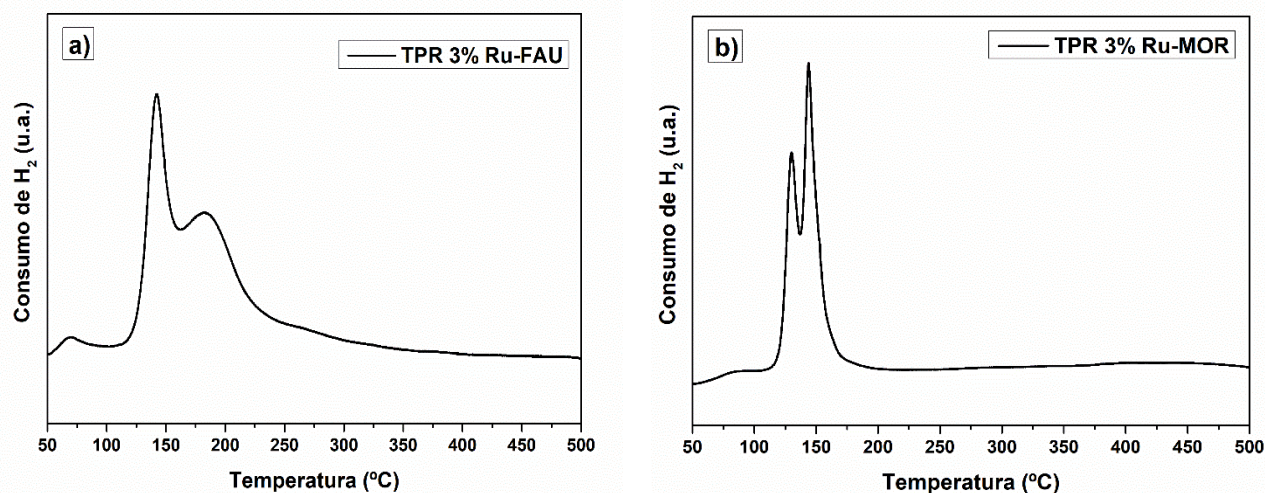


Figura 34. Análisis TPR para los catalizadores de metal soportado. a) 3%Ru-FAU; b) 3%Ru-MOR.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se observa que los materiales soportados en MOR presentaron los fenómenos de reducción de ambas especies metálicas (Cu o Ru), en rangos de temperatura menores a los reportados por los materiales soportados en FAU. Cualitativamente este comportamiento puede deberse a que las especies metálicas interactúan más débilmente con el soporte MOR, lo que las hace más fácilmente reducibles y por tanto, para propósitos prácticos como los relacionados con el uso de estos materiales en reacciones catalíticas de hidrogenación, les conferiría una mejor actividad catalítica, tal y como fue reportado por Jones *et al.* [56].

Finalmente, con base en los resultados anteriores, fue posible llevar a cabo la elección de las temperaturas de 230 °C y 400 °C (sostenidas durante 1.5 h), como las condiciones de temperatura que permitieron alcanzar satisfactoriamente las reducciones de los materiales impregnados con Ru y Cu (previo a las pruebas en reacción química catalítica), ya que los principales eventos de reducción de estas especies metálicas, se presentaron para valores de temperatura que pueden ser cubiertos por los valores previamente mencionados.

5.1.3 Pruebas de hidrogenación catalítica de AL

Se llevaron a cabo las pruebas de desempeño catalítico de los soportes FAU y MOR, al igual que de los catalizadores de metales soportados con Cu y Ru al 3%

p/p en estos soportes, fijando las condiciones de reacción como las mismas en todos los casos, con el fin de poder obtener resultados que pudieran ser comparables entre sí, y de este modo, dar cuenta del desempeño presentado por cada material en la reacción estudiada. La Tabla 3, muestra los materiales y condiciones de reacción utilizados.

Tabla 3. Materiales y condiciones de reacción utilizados para las pruebas catalíticas.

Catalizador	Condiciones de reacción	Respuestas
FAU	T= 200 °C Tiempos: 1-2-3-4 h Presión: autógena (4-6 bares) Agitación: 250 rpm	Conversión (%) Selectividad (%) Rendimiento (%)
MOR		
3%Ru-FAU		
3%Ru-MOR		
3%Cu-FAU		
3%Cu-MOR		

5.1.3.1 Identificación del producto principal de reacción GVL

Con el fin de identificar el producto principal de reacción GVL, se hizo uso de un equipo de cromatografía de gases marca Shimadzu modelo GC-2014, operado según las condiciones previamente descritas en la sección de la metodología, y con ayuda de los estándares de mencionados de AL y GVL, fue posible identificar la presencia de este último, dentro de los productos de reacción generados en las pruebas de reacción catalíticas de la Tabla 3.

De los análisis del equipo de cromatografía, se hizo uso de las áreas obtenidas para los picos correspondientes a las moléculas AL y GVL, las cuales, al ser incorporadas a las curvas de calibración respectivas, y en combinación con las ecuaciones 4, 5 y 6, permitieron llevar a cabo la generación de los siguientes resultados de conversiones, selectividades y rendimientos para los materiales trabajados (Figuras 35, 36 y 37).

Con base en los resultados obtenidos de los gráficos de conversión (Figura 35), se observa que los materiales basados en MOR presentan el comportamiento más similar entre un material a otro; esto quizá puede ser debido a que probablemente la morfología de “hojuela de maíz” (característica de este material), junto con su mesoporosidad, favorecen la deposición de las moléculas de reactivos conforme el tiempo y reacción avanzan y, por tanto, se aprovechan de mejor manera los sitios activos presentes en las superficies de estos materiales. También, podría estar relacionado con las características mostradas por estos materiales en cuanto a que sus metales soportados son más fácilmente reducibles (resultados de TPR), lo cual, los haría materiales más activos en la reacción de hidrogenación.

Caso contrario ocurre con los materiales basados en FAU, cuya morfología octaédrica podría estar relacionada en mayor o menor medida, con que se presenten sitios de más difícil acceso para los reactivos (mayor tortuosidad difusional), conllevando hacia un comportamiento de conversión más irregular.

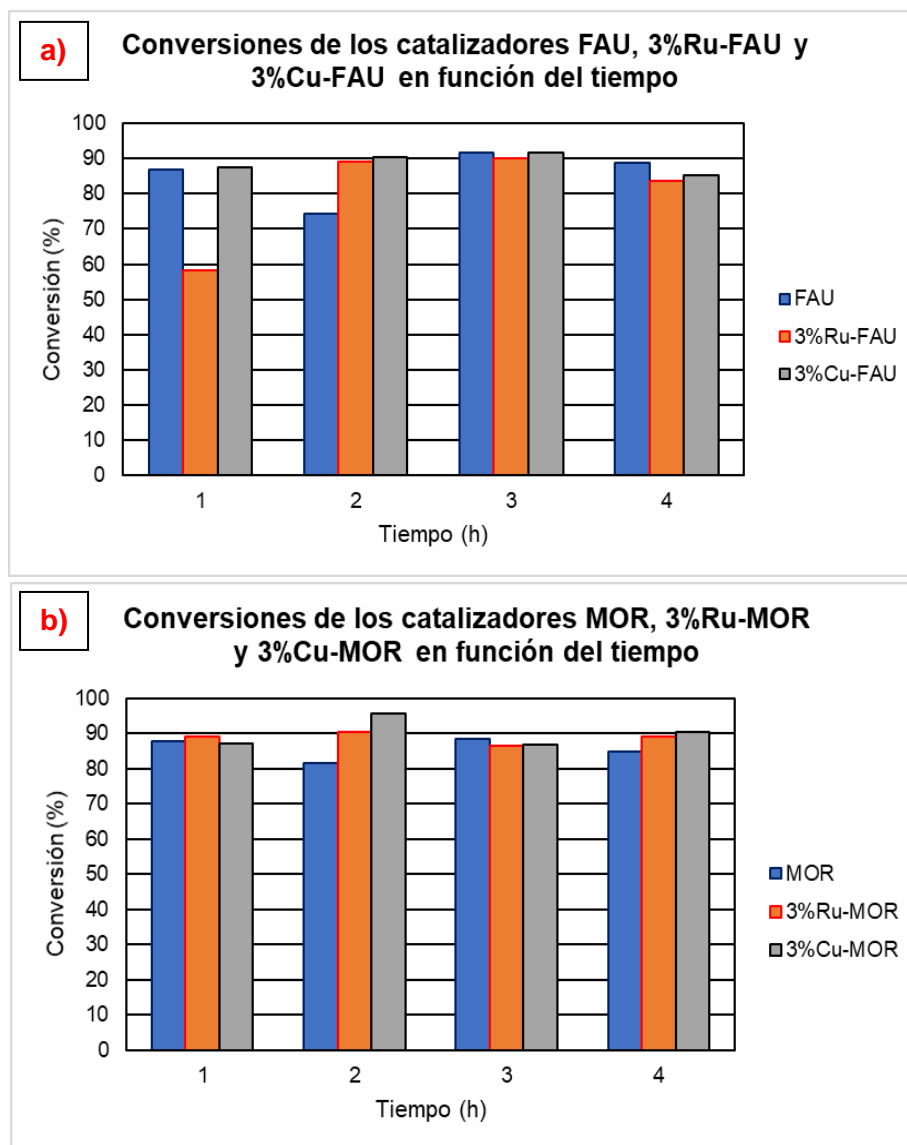


Figura 35. Conversiones encontradas para los materiales trabajados.
a) FAU, 3%Ru-FAU, 3%Cu-MOR; b) MOR, 3%Ru-MOR, 3%Cu-MOR.

Ahora bien, de los resultados de selectividades de la Figura 36, se observa el logro de una mayor homogeneidad en sus valores una vez se ha alcanzado el máximo valor fijado en el tiempo (4 h), lo cual puede estar relacionado con la influencia de fenómenos implícitos afines con la cinética de la reacción, y que simultáneamente,

pueden desencadenar en la presencia de fenómenos difusivos a través de los meso y microporos presentes en los materiales.

De estos resultados de selectividad, se obtuvo que los catalizadores de metales soportados en MOR mostraron para un tiempo de 4 h, resultados más uniformes. Lo que puede estar también relacionado con su mejor actividad según lo encontrado en el análisis por TPR. Sin embargo, para el mismo tiempo de 4 h, el catalizador que mostró la mayor selectividad entre todos los utilizados fue el de 3%Cu-FAU (25.6% de selectividad hacia GVL), lo cual puede estar relacionado con el desarrollo de fenómenos difusionales (aprovechamiento de la micro y mesoporosidad), y que se favorecen con la gran área superficial de la cual dispone este material (ver resultados de fisisorción).

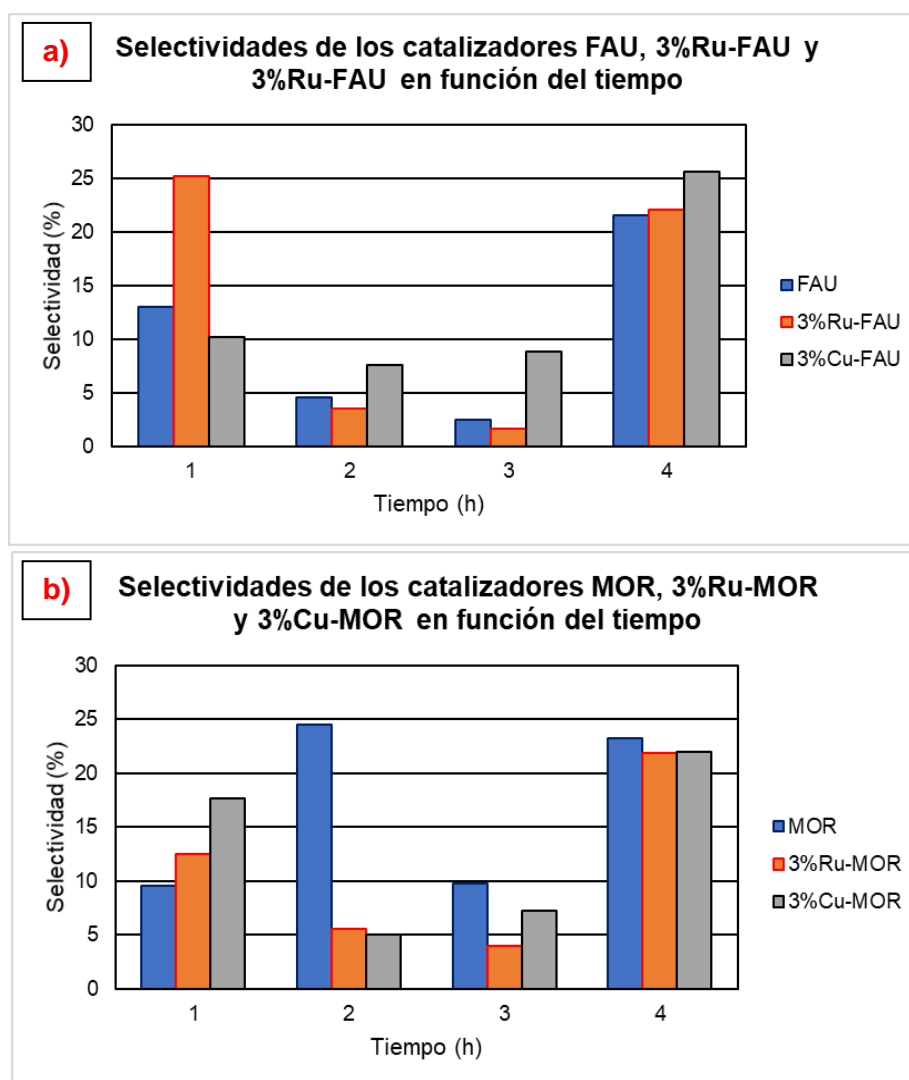


Figura 36. Selectividades encontradas para los materiales trabajados.
a) FAU, 3%Ru-FAU, 3%Cu-MOR; b) MOR, 3%Ru-MOR, 3%Cu-MOR.

Por otro lado, de los resultados para los rendimientos de reacción (Figura 37), se presenta una tendencia similar a lo observado para las selectividades. Esto, tiene sentido desde el punto de vista teórico ya que de las ecuaciones 5 y 6, se observa que ambas expresiones dependen de la concentración de GVL en un determinado instante o tiempo de reacción.

Otra posible explicación para las variaciones encontradas en las variables de respuesta para tiempos menores a 4 h también puede estar relacionada con que en las primeras 3 horas, el sistema de reacción se encuentra atravesando condiciones de estado transitorio, por lo que habrá condiciones fluctuantes que terminarán afectando la homogeneidad de los resultados de reacción. Un comportamiento similar fue reportado por Pérez Bustos *et al.* [84].

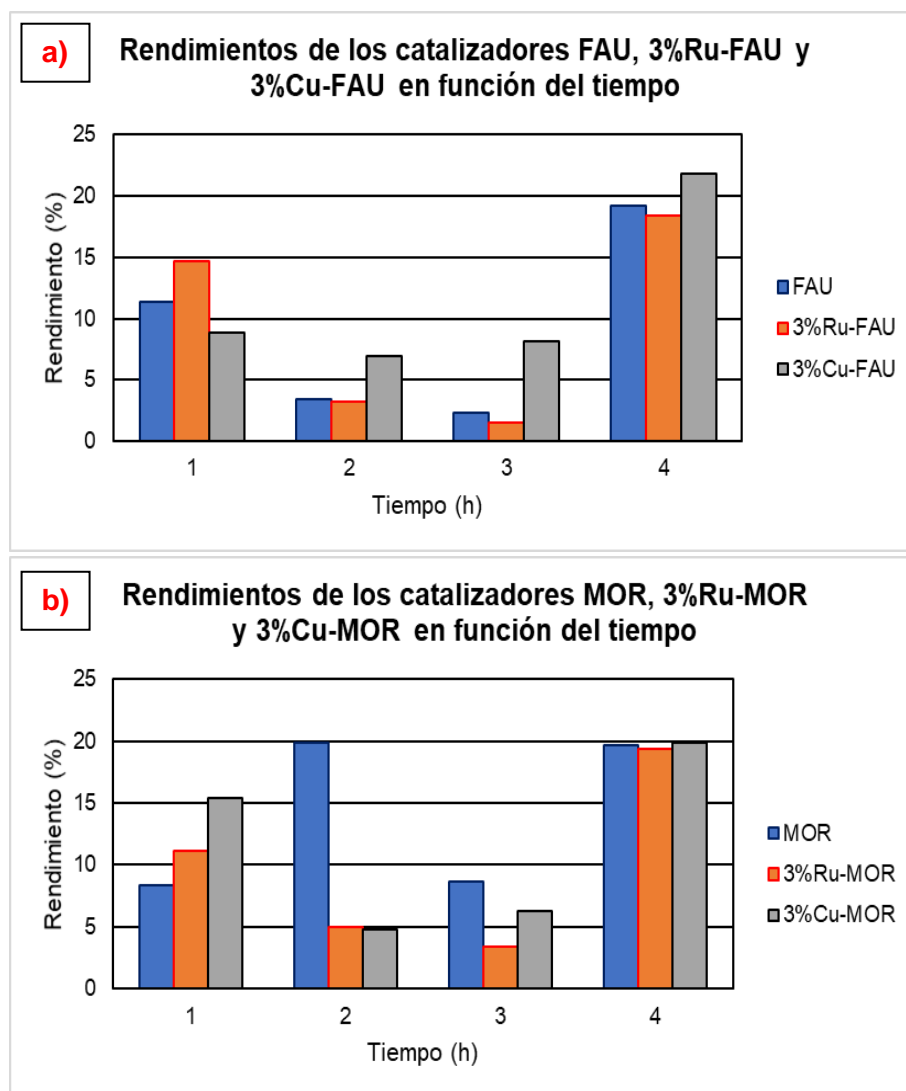


Figura 37. Rendimientos encontrados para los materiales trabajados. a) FAU, 3%Ru-FAU, 3%Cu-MOR; b) MOR, 3%Ru-MOR, 3%Cu-MOR.

En términos cuantitativos se obtuvo que el catalizador que presentó el comportamiento más homogéneo para las variables estudiadas en un tiempo de 4h, fue el correspondiente a 3%Cu-MOR, el cual alcanzó un 90% de conversión de AL y unas selectividades y rendimientos hacia GVL equivalentes al 22% y 20%, respectivamente. Estos resultados probablemente pudieron estar relacionados con el fenómeno de colapso de la morfología de hojuela de maíz de la MOR tras la impregnación del metal Cu con lo cual, se generó, un incremento de los sitios ácidos de Lewis, producto de la generación de especies de Al extra-estructura aptos para participar en la reacción de hidrogenación de las moléculas de AL [9,22,83].

Otra posible explicación puede estar relacionada con que el colapso de la mayor parte del área superficial del soporte MOR producto de la incorporación del Cu, termina por desbloquear zonas más internas (aumento de la mesoporosidad), poros o en general, sitios a los cuales en su estado original eran más difíciles de acceder, quedando libres tras la modificación, y útiles para participar en la reacción [33].

CAPÍTULO VI

6.1 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron satisfactoriamente las fases cristalinas y morfologías características de las zeolitas FAU y MOR, empleando los métodos de síntesis hidrotérmico tradicional y uno integrado con horno microondas, permitiendo su empleo como soportes catalíticos.
- El método de impregnación por poliol condujo a una deposición satisfactoria de los metales Ru y Cu sobre los soportes, como se puede apreciar en los resultados de SEM-EDS. En este sentido, los porcentajes de los metales impregnados experimentalmente presentaron proximidad a los calculados teóricamente del 3% p/p. Asimismo, este método de impregnación no destruye la estructura cristalina de los soportes, como fue corroborado en los resultados de XRD.
- Los catalizadores de metales soportados en FAU mostraron un incremento significativo de sus áreas superficiales, sin modificaciones aparentes en la morfología de los cristales tras la impregnación del Cu y Ru por el método poliol. Lo anterior, puede relacionarse con la buena estabilidad térmica y química de esta zeolita, lo que la convierte en un material-soporte con cualidades de aplicación versátiles.
- Se observaron modificaciones en la morfología para el catalizador 3%Cu-MOR, junto con una disminución del tamaño de cristalito, lo cual puede estar relacionado con fenómenos de extracción de Al intraestructura, y que probablemente pudo deberse al intercambio catiónico que se presentó cuando el Cu fue incorporado al soporte, o también, debido a la baja estabilidad de este material para las condiciones de alcalinidad manejadas en el método de impregnación por poliol. Caso contrario ocurrió con los catalizadores soportados en FAU, para los cuales no se observaron dichos cambios.
- De los resultados para la reacción de hidrogenación de AL usando ácido fórmico como donador protónico, se observa una posible influencia del soporte en los desempeños finales; comportamiento que podría relacionarse con el fenómeno de reducción de los catalizadores de metales soportados a una menor temperatura. Esto se corrobora a través de los resultados de mejores desempeños logrados mediante el uso de los catalizadores de metales soportados en MOR, luego de 4 h de reacción. 3%Cu-MOR:

Conversión (90.45%), Selectividad (21.98%), Rendimiento (19.88%); 3%Ru-MOR: Conversión (88.92%), Selectividad (21.81%), Rendimiento (19.39%).

- De este estudio fue posible obtener GVL a partir de la hidrogenación de AL en un reactor por lotes, usando ácido fórmico como fuente aportante de H₂ y empleando catalizadores monometálicos de Cu y Ru soportados sobre zeolitas tipo FAU y MOR, en concentraciones del 3% p/p. Esto permite abrir las puertas hacia la proposición de una ruta sustentable para la obtención de GVL partiendo de AL, con origen en residuos de biomasa lignocelulósica e implementando el concepto de economía circular partiendo de este recurso renovable.

6.2 RECOMENDACIONES

- Se recomienda sintetizar y probar catalizadores de metales soportados en concentraciones de metal superiores a la usada en el presente estudio, con el fin de encontrar mayores evidencias que conduzcan a explicar la influencia del método de impregnación por poliol sobre los soportes y, por ende, sobre los resultados catalíticos.
- Se recomienda realizar los ensayos de reacción catalítica empleando un reactor de flujo continuo que pueda ser alimentado con un flujo de H₂ gaseoso y así determinar las diferencias en conversión, selectividad y rendimiento de reacción, tras el uso de este gas o de un precursor de H₂, como el ácido fórmico.
- Se recomienda llevar a cabo las pruebas de reacción de hidrogenación de AL, empleando tiempos superiores a 4 h.
- Se recomienda llevar a cabo estudios de estabilidad térmica y química al soporte MOR, para comprender de mejor manera los cambios mostrados en sus propiedades morfológicas, tras la impregnación de las especies metálicas Cu y Ru por el método poliol.

6.3 REFERENCIAS

- [1] S. Sorrell, J. Speirs, R. Bentley, A. Brandt, and R. Miller, "Global oil depletion: A review of the evidence," *Energy Policy*, vol. 38, no. 9, pp. 5290–5295, 2010, doi: 10.1016/j.enpol.2010.04.046.
- [2] P. Scott and D. Elzinga, "El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible," *ONU*, vol. LII, pp. 1–7, 2015.
- [3] O. of the P. E. C. OPEC, *World Oil Outlook 2040*. Vienna: Anne Rechbach, 2017.
- [4] WEC, "Escenarios Energéticos para América Latina y El Caribe - Resumen del Reporte," *World Energy Counc.*, 2017.
- [5] BP Energy Outlook, "BP Energy Outlook 2019 edition The Energy Outlook explores the forces shaping the global energy transition out to 2040 and the key uncertainties surrounding that," *BP Energy Outlook 2019*, 2019.
- [6] A. T. Adeleye, H. Louis, O. U. Akakuru, I. Joseph, O. C. Enudi, and D. P. Michael, "A Review on the conversion of levulinic acid and its esters to various useful chemicals," *AIMS Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 165–185, 2019, doi: 10.3934/energy.2019.2.165.
- [7] J. M. Tukacs *et al.*, "Efficient catalytic hydrogenation of levulinic acid: a key step in biomass conversion," *R. Soc. Chem.*, no. 207890, 2013, doi: 10.1039/b000000x.
- [8] M. Acheampong, F. C. Ertem, B. Kappler, and P. Neubauer, "In pursuit of Sustainable Development Goal (SDG) number 7: Will biofuels be reliable?," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, no. 7, pp. 0–1, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.074.
- [9] T. Ennaert *et al.*, "Chem Soc Rev Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass," *Chem. Soc. Rev.*, pp. 584–611, 2016, doi: 10.1039/c5cs00859j.
- [10] E. Taarning, C. M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, I. Andersen, and C. H. Christensen, "Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals," *Energy Environ. Sci.*, pp. 793–804, 2011, doi: 10.1039/c004518g.
- [11] L. M. Borreda and A. V. Peña, "Química Verde y Sostenibilidad en la educación en ciencias en secundaria," *Enseñanza las ciencias*, vol. 2, pp. 25–42, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.5565/rev/ensciencias.1688>.
- [12] D. M. Alonso, J. Q. Bond, and J. A. Dumesic, "Catalytic conversion of biomass to biofuels," *GREEN Chem.*, vol. 12, pp. 1493–1513, 2010, doi: 10.1039/c004654j.
- [13] R. A. Sheldon, "Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 3–12, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.01.013.
- [14] C. M. Friend, "Catálisis en superficies," *Investig. Cienc.*, vol. 201, pp. 60–65, 1993.
- [15] J. A. M. de la Fuente, M. L. H. Pichardo, and P. del A. V., "Revista Mexicana de Ingeniería Química," *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 11, no. 3, pp. 439–445, 2012.
- [16] G. Lemoine, "Comparison of Different Types of Zeolites Used As Solid Acid

- Catalysts in Jatropha-Type Oil for Biodiesel,” no. May, pp. 1–183, 2013.
- [17] Ri. Obregón, “Investigación de la actividad y selectividad de la zeolita natural Clinoptilolita como catalizador para la obtención de compuestos alquilaromáticos,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2005.
 - [18] S. Mintova, J. Grand, and V. Valtchev, “Nanosized zeolites: Quo Vadis?,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 183–191, 2016, doi: 10.1016/j.crci.2015.11.005.
 - [19] A. Corma, “Catálisis con zeolitas: Desde el laboratorio a su aplicación industrial,” *Arbor*, vol. 187, no. Extra_1, pp. 83–102, 2011, doi: 10.3989/arbor.2011.extran1115.
 - [20] C. S. Cundy and P. A. Cox, “The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time,” *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 3, pp. 663–701, 2003, doi: 10.1021/cr020060i.
 - [21] J. Weitkamp, “Zeolites and catalysis,” *Solid State Ionics*, vol. 131, no. 1, pp. 175–188, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00632-9.
 - [22] D. P. Serrano, G. Vicente, and M. Linares, “Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units,” vol. 279, pp. 366–380, 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.02.007.
 - [23] E. G. Derouane *et al.*, “The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity,” *Catal. Rev.*, vol. 55, no. 4, pp. 454–515, 2013, doi: 10.1080/01614940.2013.822266.
 - [24] T. Pan, Z. Wu, and A. C. K. Yip, “Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites: A short review,” *Catalysts*, vol. 9, no. 3, pp. 1–18, 2019, doi: 10.3390/catal9030274.
 - [25] J. M. Gomez Martin, *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. 2001.
 - [26] J. D. Verona, J. B. Madison, D. A. Madison, and T. R. Madison, “Method to produce and recover levulinic acid and/or gamma-valerolactone from aqueous solutions using alkylphenols,” *United States Pat.*, vol. 2, no. 12, 2013.
 - [27] R. Wang *et al.*, “Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over Ru/Al₂O₃-TiO₂ catalyst under mild conditions,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 71, pp. 40989–40995, 2018, doi: 10.1039/c8ra07938b.
 - [28] A. S. Piskun, J. Ftouni, Z. Tang, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, and H. J. Heeres, “Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 549, pp. 197–206, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2017.09.032.
 - [29] R. Yoshida, D. Sun, Y. Yamada, and S. Sato, “Stable Cu-Ni / SiO₂ catalysts prepared by using citric acid-assisted impregnation for vapor-phase hydrogenation of levulinic acid,” *Mol. Catal.*, vol. 454, no. May, pp. 70–76, 2018, doi: 10.1016/j.mcat.2018.05.018.
 - [30] N. M. Deraz, “The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods,” *J. Ind. Environ. Chem.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–3, 2018.
 - [31] F. Fiévet *et al.*, “The polyol process: a unique method for easy access to metal

- nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 5187–5233, 2018, doi: 10.1039/c7cs00777a.
- [32] J. Kim, J. Byun, Y. Ahn, and J. Han, “Catalytic Production of Gamma-Valerolactone from Two Different Feedstocks,” in *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 44, Elsevier B.V., 2018, pp. 295–300.
- [33] N. Ramírez Bocanegra *et al.*, “Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over Pd-Ru/FAU zeolite catalysts,” *Catal. Today*, no. September, pp. 0–1, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.11.032.
- [34] A. M. Ruppert *et al.*, “Ru catalysts for levulinic acid hydrogenation with formic acid as a hydrogen source,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 7, pp. 2014–2028, 2016, doi: 10.1039/c5gc02200b.
- [35] J. Feng, X. Gu, Y. Xue, Y. Han, and X. Lu, “Production of γ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source,” *Science of the Total Environment*, vol. 633, pp. 426–432, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.209.
- [36] C. Martínez and A. Corma, “Zeolites,” in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*, vol. 5, Elsevier Ltd, 2013, pp. 103–131.
- [37] R. N. Tabi, F. O. Agyemang, K. Mensah-Darkwa, E. K. Arthur, E. Gikunoo, and F. Momade, “Zeolite synthesis and its application in water defluorination,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 261, no. December 2020, p. 124229, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124229.
- [38] L. S. M. Nazir, Y. F. Yeong, and T. L. Chew, “Methods and synthesis parameters affecting the formation of FAU type zeolite membrane and its separation performance: a review,” *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 3, pp. 553–571, 2020, doi: 10.1080/21870764.2020.1769816.
- [39] N. Ramírez, “Síntesis sustentable de zeolitas para la obtención catalítica de productos de alto valor a partir de 5-HMF,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2018.
- [40] O. L. Corona *et al.*, “Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros: I. microporosidad y superficie externa,” *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 14, no. 3, pp. 918–931, 2009, doi: 10.1590/s1517-70762009000300004.
- [41] V. Schünemann, H. Winkler, H. M. Zithen, A. Schiller, and A. X. Trautwein, “Iron Clusters in Zeolites,” in *Magnetic Properties of Fine Particles*, Elsevier, 1992, pp. 371–380.
- [42] G. Li and E. A. Pidko, “The Nature and Catalytic Function of Cation Sites in Zeolites: a Computational Perspective,” *ChemCatChem*, vol. 11, no. 1, pp. 134–156, 2019, doi: 10.1002/cctc.201801493.
- [43] R. N. Cruz Herbert, “Síntesis y caracterización de fibras híbridas jerárquicas de zeolita mordenita/alúmina mediante la técnica de electrohilado,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2020.
- [44] K. Eid, H. Wang, and L. Wang, *Chapter 6 - Nanoarchitectonic Metals*. Elsevier Inc., 2017.
- [45] R. State *et al.*, “Influence of metal-support interaction on nitrate hydrogenation over Rh and Rh-Cu nanoparticles dispersed on Al₂O₃ and TiO₂ supports,” *Arab. J. Chem.*, 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.009.
- [46] F. Ott *et al.*, “Soft chemistry nanowires for permanent magnet fabrication,” in

Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications, Elsevier, 2015, pp. 629–651.

- [47] B. G. Rao, D. Mukherjee, and B. M. Reddy, "Novel approaches for preparation of nanoparticles," in *Nanostructures for Novel Therapy: Synthesis, Characterization and Applications*, Elsevier Inc., 2017, pp. 1–36.
- [48] G. Maurin, P. L. Llewellyn, and R. G. Bell, "CH₄ adsorption in Faujasite systems: Microcalorimetry and Grand Canonical Monte Carlo simulations," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 160, pp. 335–342, Jan. 2007, doi: 10.1016/s0167-2991(07)80044-9.
- [49] H. Hattori and Y. Ono, "Catalysts and catalysis for acid-base reactions," in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, 2018, pp. 133–209.
- [50] IZA, "Datasheets of natural zeolites," 2005. [Online]. Available: <http://www.iza-online.org/natural/default.htm>.
- [51] A. Dyer, "Zeolites," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 9859–9863.
- [52] B. L. Su and V. Norberg, "Quantitative characterisation of H-Mordenite zeolite structure by infrared spectroscopy using benzene adsorption," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 187–188, pp. 311–318, 2001, doi: 10.1016/S0927-7757(01)00646-X.
- [53] D. He, Q. He, J. Ping, G. Zhou, R. Hu, and W. Fu, "Novel Cu₂Al₂O₃-ZrO₂ composite for selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone _ .pdf," *Catal. Commun.*, vol. 125, pp. 82–86, 2019.
- [54] B. Putrakumar, N. Nagaraju, V. P. Kumar, and K. V. R. Chary, "Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃.pdf," *Catal. Today*, vol. 250, pp. 209–217, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.014>.
- [55] Z. Yan, L. Lin, and S. Liu, "Synthesis of γ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 3853–3858, 2009.
- [56] D. R. Jones *et al.*, "Selective Hydrogenation of Levulinic Acid Using Ru / C Catalysts Prepared by Sol-Immobilisation," *Top. Catal.*, vol. 61, no. 9, pp. 833–843, 2018, doi: 10.1007/s11244-018-0927-0.
- [57] G. Metzker and A. C. B. Burtoloso, "Conversion of levulinic acid into γ -valerolactone using Fe₃(CO)₁₂: mimicking a biorefinery setting by exploiting crude liquors from biomass acid hydrolysis," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 75, pp. 14199–14202, 2015, doi: 10.1039/c5cc02993g.
- [58] B. Velaga, R. P. Parde, J. Soni, and N. R. Peela, "Microporous and Mesoporous Materials Synthesized hierarchical mordenite zeolites for the biomass conversion to levulinic acid and the mechanistic insights into humins formation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 287, no. May, pp. 18–28, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.05.049.
- [59] R. Weingarten, W. C. Conner, and G. W. Huber, "Environmental Science Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 7559–7574, 2012, doi: 10.1039/c2ee21593d.
- [60] N. Ren, J. Bronić, B. Subotić, Y. M. Song, X. C. Lv, and Y. Tang, "Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 2:

- Influence of sodium ions and ageing of the reaction mixture on the chemical composition, crystallinity and particulate properties of the products,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 147, no. 1, pp. 229–241, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.06.022.
- [61] W. Weiqi and W. Shubin, “Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids,” *Chem. Eng. J.*, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.08.099.
- [62] Z. S. S. O, C. Hongzhang, Y. Bin, and J. Shengying, “Bioresource Technology Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 3568–3570, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.10.018.
- [63] A. Miyazaki *et al.*, “Impact of particle size and metal–support interaction on denitration behavior of well-defined Pt–Cu nanoparticles,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, pp. 492–503, 2015, doi: 10.1039/c4cy00929k.
- [64] S. Rajeshkumar, L. V. Bharath, and R. Geetha, “Broad spectrum antibacterial silver nanoparticle green synthesis: Characterization, and mechanism of action,” in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 429–444.
- [65] F. Civan, “Instrumental and Laboratory Techniques for Characterization of Reservoir Rock,” in *Reservoir Formation Damage*, Elsevier, 2016, pp. 593–611.
- [66] A. Di Gianfrancesco, “Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations,” in *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, Elsevier Inc., 2017, pp. 197–245.
- [67] I. F. Cruz, C. Freire, J. P. Araújo, C. Pereira, and A. M. Pereira, “Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future,” in *Magnetic Nanostructured Materials: From Lab to Fab*, Elsevier, 2018, pp. 59–116.
- [68] A. C. Smith and I. Verhappen, “Chemical Analysis: Spectroscopy,” in *Instrumentation Reference Book*, Elsevier Inc., 2010, pp. 341–362.
- [69] N. B. Colthup, “Infrared Spectroscopy,” in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, 2003, pp. 793–816.
- [70] M. JANSSENS, “Fundamental measurement techniques,” in *Flammability Testing of Materials Used in Construction, Transport and Mining*, Elsevier, 2006, pp. 22–62.
- [71] M. Azad and A. Avin, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*, no. January, pp. 1–9, 2019.
- [72] K. D. Vernon-Parry, “Microscopy : An introduction,” *III-Vs Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [73] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, and Z. Issaabadi, “Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications,” in *Interface Science and Technology*, vol. 28, Elsevier B.V., 2019, pp. 199–322.
- [74] K. S. W. Sing, “Physisorption of nitrogen by porous materials,” *J. Porous Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 5–8, 1995, doi: 10.1007/BF00486564.
- [75] J. Lyklema, “Adsorption at the solid-gas interface,” in *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol. 2, no. C, Academic Press, 1995, pp. 1.1-1.118.

- [76] C. Pirola, F. Galli, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction—TPR," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 11, pp. 2317–2320, 2018, doi: 10.1002/cjce.23317.
- [77] G. Kaur and S. Sharma, "Gas Chromatography – A Brief Review," vol. 5, no. 7, pp. 125–131, 2018.
- [78] E. Stauffer, J. A. Dolan, and R. Newman, "Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry," in *Fire Debris Analysis*, Elsevier, 2008, pp. 235–293.
- [79] F. Papa, C. Negrila, A. Miyazaki, and I. Balint, "Morphology and chemical state of PVP-protected Pt, Pt-Cu, and Pt-Ag nanoparticles prepared by alkaline polyol method," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 10, pp. 5057–5064, 2011, doi: 10.1007/s11051-011-0486-9.
- [80] G. Kupgan, T. P. Liyana-Arachchi, and C. M. Colina, "NLDFT Pore Size Distribution in Amorphous Microporous Materials," *Langmuir*, vol. 33, no. 42, pp. 11138–11145, 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01961.
- [81] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, "Pnma," in *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, 2007, pp. 212–213.
- [82] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition," *Collect. Simulated XRD Powder Patterns Zeolites Fifth Revis. Ed.*, 2007, doi: 10.1016/B978-0-444-53067-7.X5470-7.
- [83] W. Zhang, J. Xie, W. Hou, Y. Liu, Y. Zhou, and J. Wang, "One-pot template-free synthesis of Cu-MOR zeolite toward efficient catalyst support for aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural under ambient pressure," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 35, pp. 23122–23132, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b07675.
- [84] H. F. Pérez Bustos, "Síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos Pd-Ru y Pt-Ru soportados en γ -Al₂O₃ y zeolita faujasita para la obtención catalítica de reator trifásico de placas paralelas," Autónoma de Nuevo León, 2019.
- [85] T. F. Chaves, H. O. Pastore, and D. Cardoso, "A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 161, pp. 67–75, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.05.022.
- [86] M. del C. García G, "Regeneracion de zeolita clinoptilolita empleada para la remocion de amonio," p. 62, 2002.
- [87] S. Narayanan, J. J. Vijaya, S. Sivasanker, M. Alam, P. Tamizhdurai, and L. J. Kennedy, "Characterization and catalytic reactivity of mordenite - Investigation of selective oxidation of benzyl alcohol," *Polyhedron*, vol. 89, pp. 289–296, 2015, doi: 10.1016/j.poly.2014.12.038.
- [88] M. Sakizci and L. Özgül Tanriverdi, "Influence of acid and heavy metal cation exchange treatments on methane adsorption properties of mordenite," *Turkish J. Chem.*, vol. 39, no. 5, pp. 970–983, 2015, doi: 10.3906/kim-1501-71.
- [89] U. Khalil and O. Muraza, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mordenite zeolite: Optimization of synthesis parameters," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 232, pp. 211–217, 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.06.016.
- [90] P. Thuadaj and A. Nuntiya, "Preparation and characterization of faujasite

- using fly ash and amorphous silica from rice husk ash," *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 1026–1032, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.049.
- [91] M. Maiti, M. Sarkar, S. Xu, S. Das, D. Adak, and S. Maiti, "Application of silica nanoparticles to develop faujasite nanocomposite for heavy metal and carcinogenic dye degradation," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 38, no. s1, pp. S15–S23, 2019, doi: 10.1002/ep.12904.
- [92] S. Abdul Majid, M. Ahmad Mir, and J. M. Mir, "Nitrate and phosphate sorption efficiency of mordenite versus zeolite-A at the convergence of experimental and density functionalized evaluation," *J. Chinese Adv. Mater. Soc.*, vol. 6, no. 4, pp. 691–705, 2018, doi: 10.1080/22243682.2018.1542342.
- [93] K. D. Nugrahaningtyas, N. Rahmawati, F. Rahmawati, and Y. Hidayat, "Synthesis and Characterization of CoMo/Mordenite Catalyst for Hydrotreatment of Lignin Compound Models," *Open Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 1061–1070, 2019, doi: 10.1515/chem-2019-0120.
- [94] V. Mazziere, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. C. L'Argentièrre, and N. S. Fígoli, "XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 210, no. 3–4, pp. 222–230, 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00146-6.
- [95] J. M. Martín Martínez, *Porosidad de Carbones I Distribución de Tamaños de Poros Histeresis a Baja Presión*. 1990.
- [96] M. Severance, Y. Zheng, E. Heck, and P. K. Dutta, "Influence of crystallite size on cation conductivity in faujasitic zeolites," *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 50, pp. 13704–13711, 2013, doi: 10.1021/jp407751d.
- [97] G. Li, H. M. Hou, and R. Sen Lin, "Rapid synthesis of mordenite crystals by microwave heating," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 662–664, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.040.
- [98] E. A. Urqueta-González, L. Martins, R. P. S. Peguin, and M. S. Batista, "Identification of Extra-Framework Species on Fe/ZSM-5 and Cu/ZSM-5 Catalysts Typical Microporous Molecular Sieves with Zeolitic Structure," *Mater. Res.*, vol. 5, no. 3, pp. 321–327, 2002, doi: 10.1590/s1516-14392002000300017.
- [99] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, and P. L. Lee, "Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 35, pp. 10684–10692, 2003, doi: 10.1021/ja0301673.
- [100] D. L. Hoang *et al.*, "TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al₂O₃, zeolite y and SAPO-5," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 8, pp. 1915–1923, 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2011.05.042.
- [101] R. J. Chimentão *et al.*, "Synthesis, characterization and catalytic activity of metal nanoparticles in the selective oxidation of olefins in the gas phase," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 1, no. 4, pp. 399–418, 2006, doi: 10.1080/17458080601024196.
- [102] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C. E. Scott, and J. Goldwasser, "A study of the ruthenium-alumina system," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, no. 2, pp. 307–314, 1998, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00061-1.

ANEXOS

ANEXO A: Cromatogramas de los productos de las reacciones químicas para un tiempo de 4h y curvas de calibración para el AL y GVL

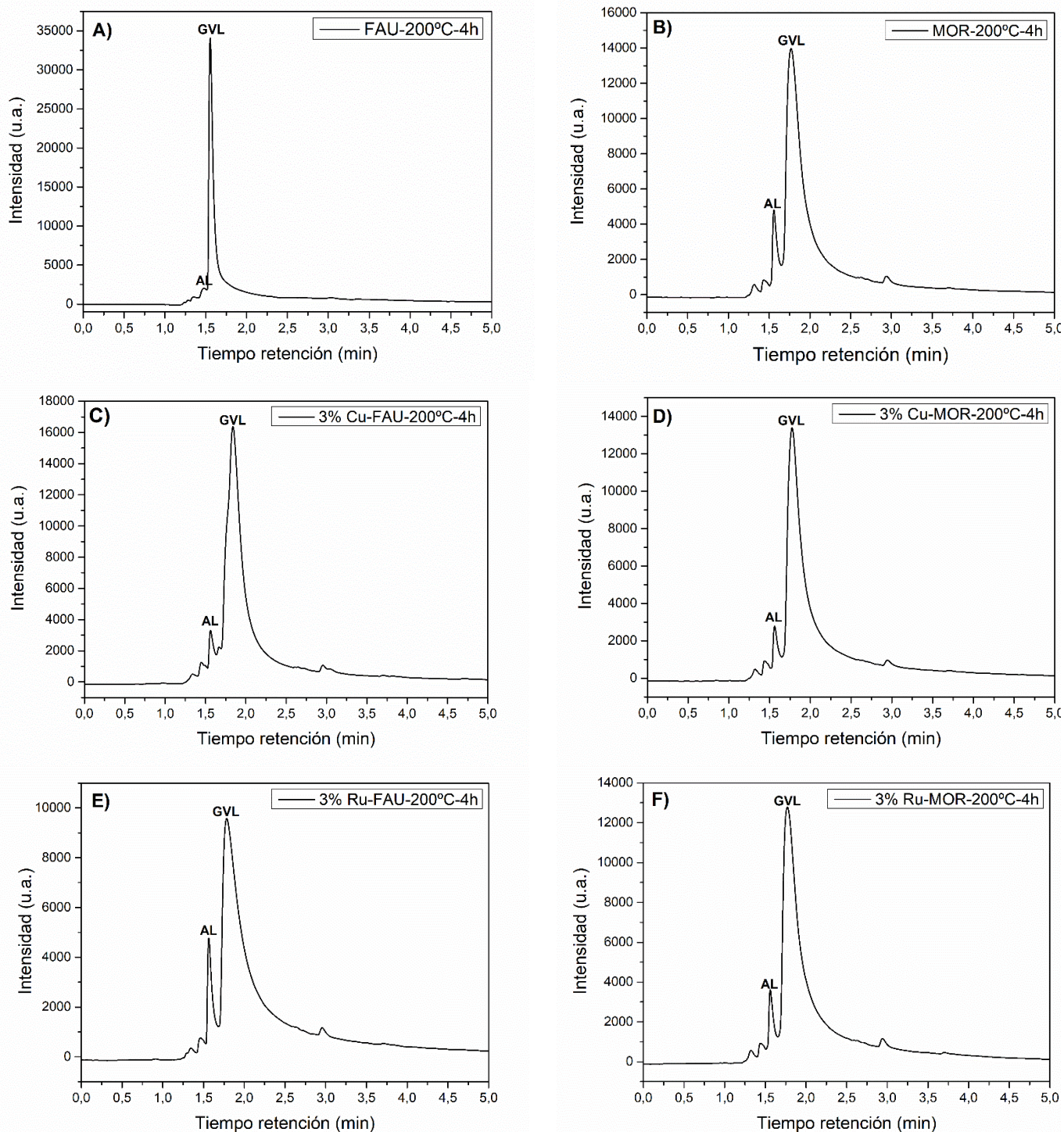


Figura 38. Cromatogramas para los productos de las reacciones de hidrogenación de AL hacia GVL, con los catalizadores empleados en reactor por lotes, a 200 °C, para un tiempo de 4h. A)FAU; B) MOR; C) 3%Cu-FAU; D) 3%Cu-MOR; E) 3%RuFAU; F) 3Ru-MOR.

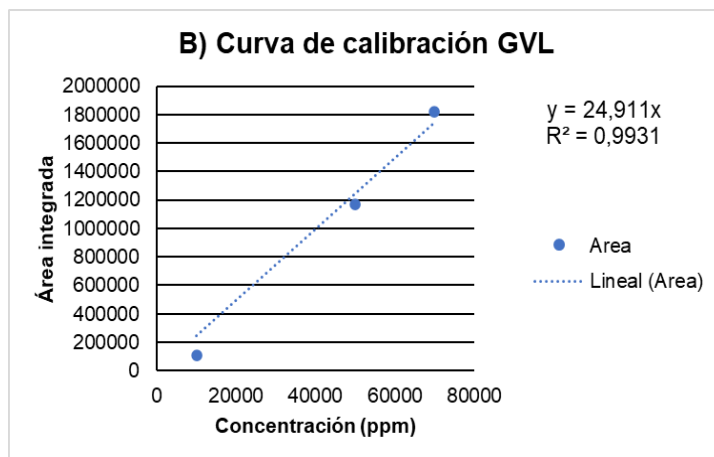
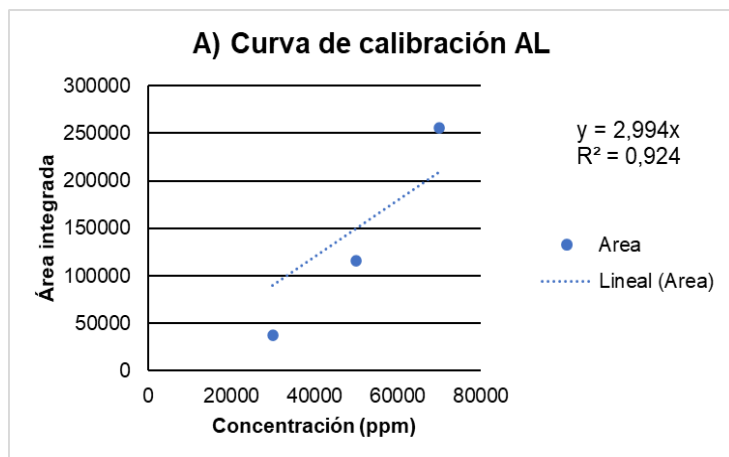


Figura 39. Curvas de calibración empleadas para los cálculos cromatográficos: A) Curva para el AL; B) Curva para la GVL.